



# Estimation des sources et puits du dihydrogène troposphérique : développements instrumentaux, mesures atmosphériques et assimilation variationnelle

Camille Yver

## ► To cite this version:

Camille Yver. Estimation des sources et puits du dihydrogène troposphérique : développements instrumentaux, mesures atmosphériques et assimilation variationnelle. Océan, Atmosphère. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2010. Français. NNT : . tel-00633825

**HAL Id: tel-00633825**

**<https://theses.hal.science/tel-00633825>**

Submitted on 19 Oct 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° attribué par la bibliothèque  
□□□□□□□□□□□□□□

# THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université Versailles - Saint Quentin**

Spécialité : **Océanologie, météorologie et environnement**

préparée au laboratoire **des Sciences du Climat et de l'Environnement**

dans le cadre de l'École Doctorale **des Sciences de l'Environnement  
d'Ile-de-France**

présentée et soutenue publiquement  
par

**Camille Yver**

le 20 Septembre 2010

Titre:

**Estimation des sources et puits du dihydrogène troposphérique :  
développements instrumentaux, mesures atmosphériques et  
assimilation variationnelle**

Directeur de thèse: **Philippe Bousquet**

## Jury

M. Guy Cernogora,	Président du jury
M. Vincent-Henri Peuch,	Rapporteur
M. Paolo Laj,	Rapporteur
Mme. Martina Schmidt,	Examinatrice
M. Bernard Aumont,	Examineur
Mme. Ute Karstens,	Examinatrice
M. Philippe Bousquet,	Directeur de thèse



# Résumé

En m'appuyant sur des mesures atmosphériques et à l'aide de la modélisation, je propose une nouvelle estimation du bilan du dihydrogène troposphérique ( $\text{H}_2$ ). Pendant mon stage de master, j'ai installé un chromatographe en phase gazeuse pour analyser les concentrations de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  sur les échantillons du réseau RAMCES. L'analyse des mesures in-situ à Gif-sur-Yvette permet d'estimer le dépôt de  $\text{H}_2$  dans le sol de cette région ( $0.027 \text{ cm s}^{-1}$ ) et le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  (0.5) provenant des émissions dues au transport automobile.

La haute tour de Trainou située près de la forêt d'Orléans (100 km au sud-ouest de Paris) a été instrumentée en octobre 2008 pour  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  à trois hauteurs de prélèvement (50, 100 et 180 m), en mai 2009 pour  $^{222}\text{Rn}$  à 180 m et en avril 2010 pour  $^{222}\text{Rn}$  à 50 m. Avec trois hauteurs de prélèvement, les masses d'air locales à régionales sont échantillonnées. L'influence du trafic n'est pas visible mais pendant l'hiver on observe des événements pendant lesquels les concentrations de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  sont fortement corrélées. La vitesse moyenne de dépôt estimée avec la même méthode qu'à Gif-sur-Yvette atteint  $0.026 \text{ cm s}^{-1}$ .

Dans la partie modélisation, les mesures de la concentration de  $\text{H}_2$  au sein des réseaux RAMCES et EUROHYDROS ont été utilisées dans le système LMDz-SACS-PYVAR. Ce système permet d'optimiser l'estimation quantitative du bilan de  $\text{H}_2$  : le modèle de transport atmosphérique LMDz est couplé avec le système de chimie simplifiée SACS et intégré dans le système d'inversion PYVAR. Plusieurs scénarios, impliquant la séparation progressive des sources et puits de  $\text{H}_2$  ont été testés pour optimiser les flux de  $\text{H}_2$  à l'échelle globale et européenne. La meilleure estimation du dépôt global de  $\text{H}_2$  atteint  $59 \pm 5 \text{ Tg an}^{-1}$ .

**Mots clés :** Dihydrogène, monoxyde de carbone, radon, vitesse de dépôt, ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$



# Abstract

The scope of this PhD is to improve the knowledge of the tropospheric molecular hydrogen ( $\text{H}_2$ ) budget based on experimental and modeling approaches. During my master degree internship, a gas chromatograph measuring the mixing ratio of  $\text{H}_2$  and CO samples from the RAMCES network has been installed. The analyze of the in-situ measurements at Gif-sur-Yvette allows estimating the soil sink of this area ( $0.027 \text{ cm s}^{-1}$ ) and the  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio (0.5) from transport emissions.

The tall tower of Trainou located near the Orléans forest (100 km south west of Paris) was instrumented in October 2008 for  $\text{H}_2$  and CO at three different heights (50, 100 and 180 m), in May 2009 for  $^{222}\text{Rn}$  at 180 m and in April 2010 for  $^{222}\text{Rn}$  at 50 m. With three different heights, local to regional air masses can be sampled. The influence of the traffic at Trainou is not visible but during winter, we observe high correlated  $\text{H}_2$  and CO mixing ratios. The mean soil sink estimated with the same method as for Gif-sur-Yvette reaches  $0.026 \text{ cm s}^{-1}$ .

On the modelling side, the  $\text{H}_2$  mixing ratio measurements from RAMCES and EUROHYDROS were used in the system LMDz-PYVAR-SACS. This modelling framework allows optimizing the quantitative estimate of sources and sinks of  $\text{H}_2$  : the atmospheric transport model LMDz is coupled with the simplified chemistry scheme SACS, and integrated in the PYVAR inversion system. Several scenarios, implementing the progressive separation of the different sources and sinks, have been tested at a global and european scale. The best  $\text{H}_2$  soil sink estimate reaches  $59 \pm 5 \text{ Tg an}^{-1}$ .

**Keywords :** molecular hydrogen, carbon monoxide, radon, deposition velocity, ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Bousquet et Martina Schmidt pour avoir encadré ma thèse, pour leur disponibilité malgré leurs emplois du temps chargés, pour toutes les discussions scientifiques ou non ainsi que pour tout le temps passé à relire ce manuscrit.

Merci aussi à Michel Ramonet de m'avoir à nouveau accueilli dans l'équipe RAMCES et aidé dans la rédaction de mes articles et de ce manuscrit.

Un grand merci à Isabelle Pison, Frédéric Chevallier et Audrey Fortems-Cheiney pour leur aide précieuse en modélisation.

Je remercie également les membres de mon comité de thèse, Paolo Laj et Bernard Aumont qui m'ont beaucoup apporté lors des entretiens annuels en cours de thèse.

Merci à mes deux rapporteurs, Paolo Laj et Vincent-Henri Peuch pour tous leurs commentaires constructifs. Merci à eux et à l'ensemble de mon jury, le président du jury Guy Cernogora, Bernard Aumont et Ute Karstens pour leur présence à cette soutenance.

Je remercie bien sûr l'ensemble de l'équipe RAMCES pour l'aide informatique, technique, logistique voire psychologique ainsi que pour la bonne ambiance.

Je remercie enfin ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible et notamment ma mère qui a relu courageusement tout mon manuscrit.

Le ma-  
nuscrit de thèse est un  
des seuls documents où il faut  
écrire le plus possible de “JE”,  
“j’ai fait”, “je suis responsable  
de”, ... mais sans VOUS, je  
n’aurais jamais fait tout  
cela alors un grand  
MERCI du fond  
du coeur.  
♡



# Table des matières

Résumé . . . . .	3
Abstract . . . . .	4
Remerciements . . . . .	5
Table des matières . . . . .	7
Table des figures . . . . .	9
Liste des tableaux . . . . .	13
<b>Introduction générale</b>	<b>15</b>
1 Contexte . . . . .	15
2 Bilan des connaissances sur le dihydrogène troposphérique . . . . .	16
2.1 Un peu d'histoire . . . . .	16
2.2 Bilan global du dihydrogène . . . . .	17
2.3 Variations spatio-temporelles du rapport de mélange de $H_2$ . . . . .	24
2.4 Réseaux de prélèvement d'échantillons d'air atmosphérique . . . . .	25
2.5 Modéliser le dihydrogène . . . . .	28
2.6 Vers une économie hydrogène ? . . . . .	30
3 Objectifs de cette thèse . . . . .	31
<b>1 Développements instrumentaux</b>	<b>33</b>
1 Système de mesure des concentrations de $H_2$ et CO . . . . .	33
1.1 Couplage des deux GC . . . . .	34
1.2 Système d'injection . . . . .	34
1.3 Séparation et détection de $H_2$ et CO . . . . .	35
1.4 Calcul des concentrations de $H_2$ et CO . . . . .	36
1.5 Stabilité de $H_2$ et CO dans les bouteilles de gaz étalons . . . . .	37
1.6 Étalonnage . . . . .	38
1.7 Non-linéarité du détecteur $H_2/CO$ . . . . .	39
1.8 Reproductibilité . . . . .	41
1.9 Comparaison des mesures de $[H_2]$ et $[CO]$ . . . . .	45
1.10 Conclusion sur la qualité des mesures . . . . .	49
2 Systèmes de mesure de la concentration du radon-222 . . . . .	51
2.1 Méthode du dépôt actif . . . . .	51
2.2 Méthode du double filtre . . . . .	52
2.3 Déséquilibre radioactif . . . . .	52
3 Système de mesure des isotopes du dihydrogène . . . . .	55
3.1 Isotopes et signatures isotopiques . . . . .	55
3.2 Principe de la mesure . . . . .	55

<b>2</b>	<b>Estimation des flux de H<sub>2</sub> de l'échelle locale à régionale à partir des observations</b>	<b>57</b>
1	Le site périurbain de Gif-sur-Yvette . . . . .	58
1.1	Introduction . . . . .	58
1.2	Article . . . . .	61
2	Le site de la haute tour de Trainou . . . . .	73
2.1	Introduction . . . . .	73
2.2	Article . . . . .	76
3	Les données récentes à Gif-sur-Yvette et Trainou . . . . .	89
3.1	Le dépôt de H <sub>2</sub> à Gif-sur-Yvette et Trainou . . . . .	89
3.2	La corrélation H <sub>2</sub> /CO à Gif-sur-Yvette . . . . .	91
<b>3</b>	<b>Estimation des flux de H<sub>2</sub> de l'échelle régionale à globale par assimilation variationnelle des observations</b>	<b>95</b>
1	Principe de la modélisation inverse . . . . .	95
2	Présentation du module PYVAR/LMDz-SACS . . . . .	98
3	Modifications apportées à PYVAR-LMDz/SACS . . . . .	100
3.1	Séparation des sources et des puits . . . . .	100
3.2	Différents scénarios . . . . .	101
3.3	Caractéristiques des inversions S0 à S5 . . . . .	102
4	Estimation du bilan global et régional du dihydrogène . . . . .	104
4.1	Introduction . . . . .	104
4.2	Article . . . . .	106
5	Nouveaux développements ajoutés au système d'inversion . . . . .	122
5.1	Séries temporelles du deutérium . . . . .	122
5.2	Implémentation . . . . .	122
5.3	Modélisation directe . . . . .	124
	<b>Conclusion générale</b>	<b>127</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>131</b>
	<b>Annexes</b>	<b>139</b>
1	Méthodes d'injection et de séparation de H <sub>2</sub> et CO . . . . .	139
2	Comparaison des deux méthodes de calcul de CO . . . . .	141
3	Gaz de calibration . . . . .	143
4	Tests de stabilité des différents types de flacons . . . . .	145
5	Modification du code numérique du système LMDz-PYVAR-SACS . . . . .	146
5.1	Implémentation de l'inversion séparée du dépôt de H <sub>2</sub> . . . . .	146
5.2	Implémentation de l'inversion séparée des sources de H <sub>2</sub> . . . . .	147
5.3	Implémentation de HD . . . . .	149
5.4	Modification pour la lecture des données . . . . .	150
6	Petit mode d'emploi pour lancer une inversion . . . . .	150
6.1	Fichiers à modifier . . . . .	150
6.2	Commandes . . . . .	151

# Table des figures

1	Chaîne de réactions conduisant du méthane au dihydrogène d'après Novelli et collab. [1999]. . . . .	18
2	Carte des flux de $H_2$ d'après Hauglustaine et Ehhalt [2002]. Les flux sont en $Tg\ an^{-1}$ . En haut : Janvier 2009, en bas, Juillet 2008. Pour chaque mois : en haut à gauche, production photochimique, en haut à droite, émissions (fossiles, feux de biomasse et fixation de l'azote), en bas à gauche, dépôt et en bas à droite, oxydation par OH. Pour ces deux derniers, les flux sont multipliés par -1 afin d'avoir la même échelle de couleur pour tous les flux. . . . .	19
3	Représentation schématique du bilan de $H_2$ . Les valeurs utilisées sont les valeurs médianes de l'ensemble des études. Les flux sont en $Tg\ an^{-1}$ . . . . .	23
4	Graphes tirés de Ehhalt et Rohrer [2009]. En haut, variations saisonnières de la concentration en $H_2$ pour 8 stations du réseau de la NOAA. À gauche, les stations de l'hémisphère nord entre 71 et 28°N. À droite, les stations de l'hémisphère sud, du pôle sud (88°S) au tropique (5°S). En bas, le gradient latitudinal. . . . .	24
5	(a) la carte du réseau NOAA/ESRL. (b) la carte du réseau EUROHYDROS et des stations RAMCES complémentaires. . . . .	26
6	Séries temporelles produites sur <a href="http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/">http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/</a> pour trois stations du réseau ESRL/NOAA. En haut, Alert, au milieu, Mauna Loa et en bas le Pôle Sud. . . . .	27
7	Comparaison modèle-mesure pour 12 stations du réseau de la NOAA d'après Price et collab. [2007]. . . . .	29
1.1	Schéma du système d'échantillonnage de Gif-sur-Yvette. Les bouteilles de gaz et l'arrivée d'air ambiant sont connectées sur la vanne #7, les flacons sur la vanne #8. . . . .	35
1.2	Exemple d'un chromatogramme typique. $H_2$ élue au bout de 3.4 minutes et CO au bout de 4.6 minutes. . . . .	37
1.3	À gauche, évolution de la concentration du WSS D404698 pour $H_2$ et CO à Gif-sur-Yvette. À droite, évolution de la concentration des WSS D404698 (en rouge) et CA04636 (en bleu) pour $H_2$ et CO à Gif-sur-Yvette. En ordonnée est tracée la concentration à chaque étalonnage moins la valeur moyenne de l'ensemble des étalonnages. . . . .	39
1.4	Évolution de la concentration des WSS D498453 pour $H_2$ et D420471 pour CO à Trainou. . . . .	39

1.5	Courbes de non-linéarité pour H <sub>2</sub> (à gauche) et CO (à droite) à Gif-sur-Yvette et Trainou. Sur l'axe des ordonnées est tracée la concentration prescrite des étalons de l'échelle primaire moins celle mesurée. La différence entre les valeurs mesurées et la concentration du standard WSS est tracée en abscisse. . . . .	41
1.6	Reproductibilité à long terme des TGT pour [H <sub>2</sub> ] (en haut) et [CO] (en bas). Les données de Trainou sont représentées en dessous des données de Gif-sur-Yvette. La différence entre les mesures et les valeurs moyennes est tracée en fonction du temps. Les différentes couleurs représentent les différents TGT utilisés. Les points gris représentent les données non corrigées pour la non-linéarité. Les lignes verticales correspondent aux changements de standards. . . . .	43
1.7	Évolution de la concentration en H <sub>2</sub> (en haut) et CO (en bas) pour le FTR. Les lignes verticales correspondent aux changements de standards. . . . .	44
1.8	Écart-type pour chaque flacon et chaque paire représentatif de l'erreur d'analyse et de mesure pour les sites mesurant des concentrations dites de fond. En haut, pour [H <sub>2</sub> ], en bas, pour [CO]. L'axe des y représente le % de flacons et l'axe des x la différence entre les mesures. Le % affiché correspond à la différence moyenne divisée par la concentration moyenne des échantillons. . . . .	44
1.9	Évolution de la concentration en H <sub>2</sub> (à gauche) et CO (à droite) en fonction du temps de stockage. Les flacons de type 00, 02 et 22 sont des flacons de 2 L avec différents embouts et joints. Les flacons 25 sont des flacons de 1 L avec joint torique en téflon et les 5L sont des flacons de 5 L avec joint torique en téflon. . . . .	45
1.10	[H <sub>2</sub> ] (en haut) et [CO] (en bas) pour le niveau TR3 (180m) de la tour de Trainou. Les croix représentent les données continues et les cercles pleins les prélèvements de flacons analysés à Gif-sur-Yvette. Les données non-corrigées sont en vert pour les données continues et en rose pour les flacons. Sous chaque série temporelle est tracée la différence entre la mesure flacon et les mesures continues une heure avant et après la mesure flacon. . . . .	46
1.11	[H <sub>2</sub> ] (en haut) et [CO] (en bas) mesurées pour quatre des bouteilles étalons du MPI-BGC. Les données non-corrigées apparaissent en bleu ciel pour Gif-sur-Yvette et en orange pour Trainou, les valeurs corrigées en bleu foncé pour Gif-sur-Yvette et en rouge pour Trainou. . . . .	47
1.12	Mesure des Round Robin : Différence entre le MPI et le LSCE pour la mesure de [H <sub>2</sub> ] entre 490 et 650 ppb . . . . .	48
1.13	Mesure des "Grapefruit" (à gauche) et "Sausage" (à droite). La différence de concentration entre le MPI-BGC et le LSCE est tracée en fonction du temps (en haut) et de la concentration de référence (en bas). . . . .	48
1.14	En haut, [H <sub>2</sub> ] et [CO] mesurées à Alert par le MPI-BGC, l'UHEI-IUP et le LSCE. En bas, [H <sub>2</sub> ] et [CO] mesurées à Mace Head par l'UOB et le LSCE. En-dessous des séries temporelles est tracée la différence entre les flacons et les mesures continues au même moment. . . . .	49
1.15	Comparaison des deux analyseurs de radon sur une semaine . . . . .	53
1.16	Variation annuelle du facteur de déséquilibre radioactif à Gif-sur-Yvette . . . . .	53
2.1	[ <sup>222</sup> Rn] à Trainou à 50 et 180 m. En haut, de mai à juin 2010, en bas, du 01 au 09 juin 2010 . . . . .	90

2.2	Vitesse de dépôt à Gif-sur-Yvette et Trainou à 50 et 180 m de janvier 2007 à septembre 2010. . . . .	90
2.3	Vitesse de dépôt à Trainou à 50 et 180 m de janvier 2009 à juin 2010. . . .	91
2.4	Ratio molaire $H_2/CO$ calculé entre 05:00 et 07:30 UTC à Gif-sur-Yvette. .	93
3.1	Schéma du système de chimie simplifiée SACS : j1-3 et k1-5 sont les constantes de chaque réaction ou d'un ensemble de réactions. D'après Pison et collab. [2008] . . . . .	99
3.2	Séries temporelles pour Alert (Alaska), Mace Head (Irlande), Schauinsland (Allemagne), Cap Vert, Ile d'Amsterdam et Neumayer (Antarctique). En bleu, les concentrations de $H_2$ , en rouge, $\delta D-H_2$ . . . . .	123
3.3	$[H_2]$ (à gauche) et $\delta D-H_2$ (à droite) en fonction du temps. En noir, les observations. En vert, les valeurs simulées par le modèle direct. . . . .	125
A.1	Comparaison entre la NOAA et le LSCE pour les flacons -99 prélevés à Mace Head (Irlande) pour le CO. Le calcul est effectué avec le WHS et le WLS par la base de données. En haut, la différence est tracée en fonction de la concentration des flacons. En bas, en fonction de la date de prélèvement.	141
A.2	Comparaison entre la NOAA et le LSCE pour les flacons -99 prélevés à Mace Head (Irlande) pour le CO. Le calcul est fait avec le WSS et la correction pour la non-linéarité. En haut, la différence est tracée en fonction de la concentration des flacons. En bas, en fonction de la date de prélèvement.	142





# Liste des tableaux

1	Bilan des émissions de H <sub>2</sub> en Tg an <sup>-1</sup> . *Études utilisant la modélisation. . .	21
2	Bilan des puits de H <sub>2</sub> en Tg an <sup>-1</sup> . * Études utilisant la modélisation . . . .	22
3	Quantité de H <sub>2</sub> dans la troposphère et durée de vie. * Études utilisant la modélisation . . . . .	23
1.1	Coefficients de l'équation de non-linéarité pour H <sub>2</sub> et CO à Gif-sur-Yvette et Trainou. . . . .	41
1.2	Signature isotopique et coefficient de fractionnement des différents termes du bilan de H <sub>2</sub> . . . . .	56
2.1	Ratio molaire H <sub>2</sub> /CO. (nc : non corrigé pour le dépôt)) . . . . .	92
3.1	Liste des différents scénarios . . . . .	102
3.2	Médiane du biais, de l'écart-type et du coefficient de corrélation entre les valeurs observées et simulées de chaque site. Avant l'inversion ( <i>normal</i> ); après ( <b>bold</b> ) et la différence entre les valeurs après et avant inversion en % de la valeur a priori ( <i>en italique</i> ). . . . .	103
3.3	Signature isotopique et coefficient de fractionnement des différents termes du bilan de H <sub>2</sub> . . . . .	124
A.1	Déroulement de l'analyse pour le GC de Gif-sur-Yvette . . . . .	139
A.2	Déroulement de l'analyse pour le GC de Trainou . . . . .	140
A.3	Concentrations des étalons pour CO et H <sub>2</sub> . Les bouteilles marquées par * sont celles mesurées à Trainou pour H <sub>2</sub> et ** pour CO. . . . .	143
A.4	Historique de l'utilisation des différents WSS et TGT. (CO) indique que la bouteille est utilisée pour l'étalonnage du CO. . . . .	143
A.5	Concentration en H <sub>2</sub> et CO pour les cylindres utilisés pour calculer les concentrations. . . . .	144
A.6	Type de flacons . . . . .	145



# Introduction générale

## 1 Contexte

Il est aujourd'hui établi que les activités humaines modifient la composition de l'atmosphère. Les émissions de gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) ou le méthane ( $\text{CH}_4$ ) provenant des activités humaines se sont ajoutées aux composantes naturelles qui formaient le cycle de ces composés dans l'atmosphère. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , les échanges se faisaient essentiellement entre l'atmosphère, la biosphère et l'océan via les phénomènes de respiration et de photosynthèse des végétaux. Les émissions anthropiques qui ont fortement augmenté depuis le début de l'ère industrielle sont venues perturber ces échanges. Par exemple, les émissions dues à l'exploitation des énergies fossiles sont passées de zéro à neuf gigatonnes de carbone par an entre 1850 et aujourd'hui d'après le rapport de l'International Panel on Climate Change [IPCC, 2007]. Il en résulte une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  de +36% et de +150% pour  $\text{CH}_4$  qui entraîne à son tour une augmentation du déséquilibre entre l'énergie radiative entrant dans l'atmosphère et celle qui en sort, autrement dit, une augmentation du forçage radiatif dans l'atmosphère. Le concept de forçage radiatif permet de mesurer l'influence d'un facteur sur l'équilibre énergétique de la Terre. D'après le rapport de l'IPCC [2007], le changement climatique est très probablement dû (avec une certitude supérieure à 90%) à l'impact des activités humaines sur le forçage radiatif terrestre.

Dans ce contexte, l'intérêt pour les gaz tels que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  mais aussi le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ou l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) s'est fortement développé depuis une vingtaine d'années. Des réseaux de mesure des concentrations de ces différents gaz dans l'atmosphère, des mesures directes des flux d'émission de ces gaz ou encore le développement des méthodes de modélisation directe et inverse ont permis d'affiner les connaissances sur ces gaz et de faire des projections pour les décennies à venir. C'est dans la même optique, c'est-à-dire la recherche d'une meilleure compréhension du cycle des gaz traces atmosphériques, que le projet européen EUROHYDROS [Engel, 2009] dans lequel s'inscrit mon travail de thèse, a été initié en 2006 pour une durée de trois ans. Ce projet s'est attaché à mieux comprendre le cycle du dihydrogène troposphérique à l'aide de mesures des concentrations troposphériques, de mesures des flux de dihydrogène et de modélisation à l'échelle régionale et globale.

Pourquoi s'intéresser à  $\text{H}_2$ ? À cette question, on peut apporter plusieurs réponses. D'abord, la raréfaction progressive des ressources fossiles ainsi que la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre créent un besoin de nouvelles sources d'énergie. Dans ce contexte, le dihydrogène est assuré de jouer un rôle important à travers le développement des piles à combustible. De plus, bien que le dihydrogène n'influence pas directement le bilan radiatif de l'atmosphère, il affecte sa capacité oxydante, via sa réaction avec le radical hydroxyle ( $\text{OH}$ ). Des niveaux plus élevés de  $\text{H}_2$  entraîneraient une augmentation

de la durée de vie de beaucoup de composés notamment du méthane, ce qui fait de  $H_2$  un gaz à effet de serre secondaire. Des modifications de la concentration de  $H_2$  dans la troposphère affectent aussi la quantité de vapeur d'eau dans la stratosphère, ce qui influence le bilan radiatif (plus de vapeur d'eau tend par rayonnement à refroidir la stratosphère) et joue également un rôle dans la chimie des zones polaires qui concourt au trou de la couche d'ozone. Ensuite, bien que peu probable à l'heure actuelle, on peut concevoir que le changement climatique pourrait entraîner des perturbations dans la chimie et la physique des sols, ce qui compte-tenu de leur influence majeure dans le cycle de  $H_2$  conduirait à une modification des concentrations atmosphériques. Enfin, une compréhension solide du cycle de  $H_2$  aiderait à comprendre le cycle d'autres gaz à effet de serre tel que le monoxyde de carbone qui a un impact à la fois environnemental et sanitaire.

Les connaissances actualisées sur le cycle de  $H_2$  sont présentées dans l'état de l'art ci-après. Les sources et les puits, le bilan global et le temps de vie y sont abordés. Bien que je ne me sois pas penchée sur l'aspect de l'impact de  $H_2$  dans une future économie hydrogène, les résultats de différentes études sont présentés afin de mieux comprendre les enjeux. Les objectifs ainsi que le plan de ma thèse sont ensuite détaillés.

## 2 Bilan des connaissances sur le dihydrogène troposphérique

### 2.1 Un peu d'histoire

Les premières études portant sur le dihydrogène atmosphérique dans les années 1970 étaient d'abord motivées par son rôle dans le cycle d'autres composés atmosphériques tels que le méthane, le radical OH ou le formaldéhyde ( $HCHO$ ,  $CH_2O$ ). La méthode de mesure utilisée actuellement, fondée sur la réduction d'oxyde de mercure et la détection de la vapeur de mercure formée par absorption dans l'ultra-violet (UV) a été proposée par Schmidt et Seiler [1970]. Auparavant, il fallait liquéfier l'air, en extraire  $H_2$  et l'oxyder pour le détecter. C'était une méthode compliquée et non adaptée à l'étude du bilan de  $H_2$  qui requiert un nombre important de mesures. En 1971, Levy [1971] a identifié un premier mécanisme de destruction de  $H_2$  en l'incluant dans le cycle du radical OH. Le second puits, le dépôt de  $H_2$  dans le sol, a été identifié trois ans plus tard par Schmidt [1974]. Les sources principales (la combustion des énergies fossiles et la production photochimique) ont été identifiées durant le même temps. En 1974, Schmidt [1974] a pour la première fois décrit le bilan complet de  $H_2$  fondé sur des mesures de la concentration de  $H_2$  couvrant plusieurs bandes de latitude. Ensuite, Ehhalt et collab. [1977] ont étudié la distribution verticale de la concentration de  $H_2$  en s'appuyant sur des profils de concentration effectués au Nebraska et au-dessus de l'Océan Pacifique en 1965/1967 et 1972/1973. Les auteurs ont relevé une variabilité temporelle et spatiale des profils individuels de l'ordre de 20 ppb mais pas de variations saisonnières significatives. L'année d'après, Schmidt [1978] a proposé une étude latitudinale et verticale de  $H_2$  dans l'atmosphère. Les données provenaient de mesures effectuées sur un bateau entre Hambourg (Allemagne) et Saint Domingue (République Dominicaine) et à bord d'un avion reliant Cologne (Allemagne) à Punta Arenas (Chili). Contrairement aux études plus récentes, ils ont constaté un gradient de concentration du sud (moins concentré) au nord (plus concentré) mais seulement d'une amplitude de 7 ppb. Schmidt et collab. [1980] ont été ensuite les premiers à proposer un bilan incluant tous les sources et les puits connus à ce jour. Dans ces études, la concentration moyenne de  $H_2$

troposphérique varie entre 500 et 560 ppb, différence qui peut probablement s'expliquer par l'absence d'échelle de mesure commune. Quelques années plus tard, Conrad et Seiler [1985] ont commencé à étudier les mécanismes sous-jacents au dépôt de  $H_2$  (les résultats de ces études et des suivantes sont détaillés dans la section 2.2). Dans les années 1990, la première estimation d'une valeur pré-industrielle a été donnée par Khalil et Rasmussen [1990] qui ont calculé un rapport de mélange de 300 ppb, c'est-à-dire 230 ppb de moins que la valeur moyenne actuelle de 530 ppb. Pour cela, ils ont utilisé les mesures atmosphériques réalisées entre 1985 et 1989 sur huit sites répartis entre  $72^\circ$  S et  $72^\circ$  N. Ils ont mesuré une augmentation de la concentration en  $H_2$  de  $3.2 \text{ ppb an}^{-1}$  et en ont déduit cette possible valeur pré-industrielle. Les premières séries temporelles d'importance et une estimation détaillée du bilan global de  $H_2$  ont été proposées par Novelli et collab. [1999] qui ont montré que  $H_2$  était un composé important dans la chimie de la troposphère et dans le bilan des gaz à effet de serre en utilisant des observations réalisées sur 52 sites entre 1989 et 1997. Les résultats de ces études et de celles qui ont suivi dans les années 2000 sont présentés relativement brièvement dans les sections ci-dessous et détaillés dans un article de synthèse de Ehhalt et Rohrer [2009]. Il faut noter que, bien qu'il y ait à présent de nombreuses mesures de la concentration et parfois aussi des flux de  $H_2$ , il n'existe pas d'inventaire des émissions comme pour les autres gaz à effet de serre. À ce jour, les émissions de  $H_2$  sont en général déduites à partir des émissions de CO et de coefficients d'ajustement. Cette méthode, justifiée pour les émissions anthropiques ou liées aux feux de biomasse (les processus de combustion étant considérés similaires pour  $H_2$  et CO), est sujette à caution pour les émissions océaniques ou liées à la fixation de l'azote ainsi que pour le dépôt où les processus mis en jeu diffèrent pour les deux gaz.

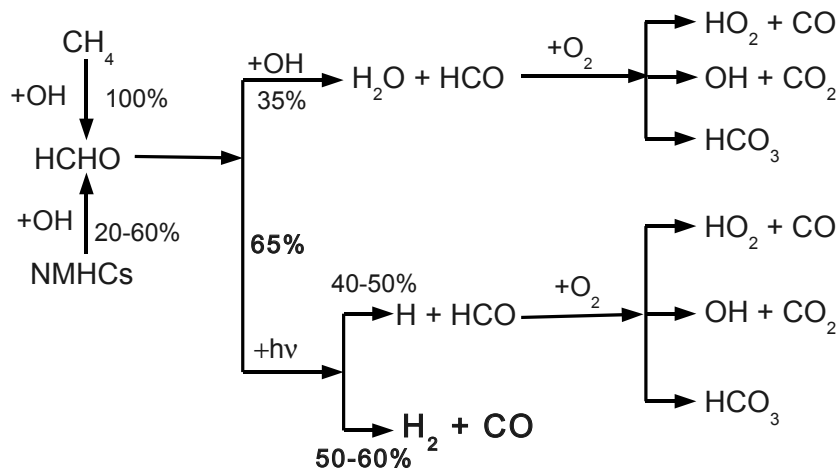
## 2.2 Bilan global du dihydrogène

Le dihydrogène est le second gaz réduit le plus abondant dans la troposphère après le méthane (530 et 1780 ppb respectivement). Il joue donc un rôle indirect important dans les bilans de  $CH_4$ , CO et des autres hydrocarbures à travers sa réaction avec le radical OH. Les différentes sources, puits et le bilan global de  $H_2$  sont présentés ci-après.

### Sources

Le dihydrogène provient de quatre sources principales qui représentent 90 % des sources identifiées. Ces sources sont l'oxydation du méthane et des autres hydrocarbures (NHMCs : non methane hydrocarbons) dans la troposphère qui représente la moitié des sources, la combustion des énergies fossiles ( $\approx 20\%$ ) et la combustion de la biomasse ( $\approx 20\%$ ). Les 10 % restants sont dus principalement à la fixation de l'azote sur les végétaux mais aussi de façon beaucoup plus marginale (moins de 1 % des sources), aux émissions des océans, des volcans ou à la fermentation (processus qui ne seront pas commentés dans ce travail).

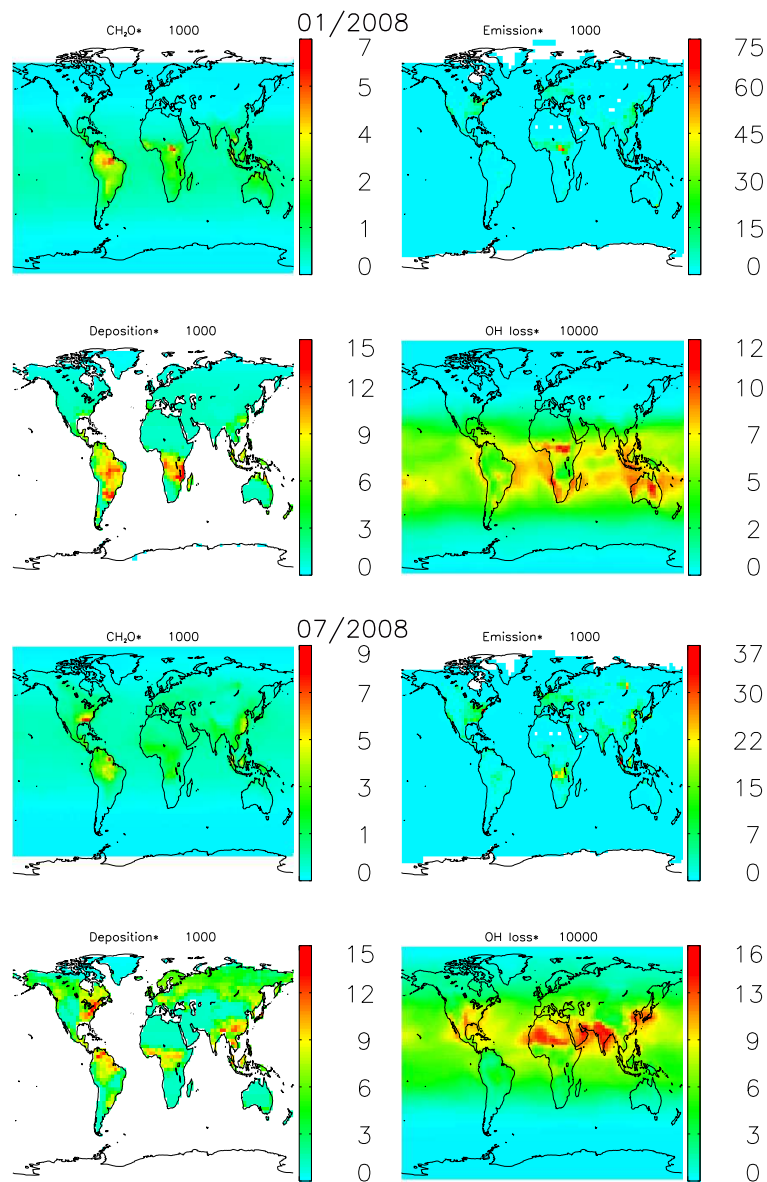
Les processus d'oxydation troposphérique peuvent être décrits par la chaîne simplifiée de réactions présentée sur la Figure 1. Le formaldéhyde est formé par oxydation de  $CH_4$  ou d'autres hydrocarbures par le radical OH. Son temps de vie est d'environ un jour. C'est l'intermédiaire principal de la formation de  $H_2$ . Une fois formé, il réagit soit par photolyse et donne entre autres  $H_2$  ( $\approx 60\%$ ), soit avec le radical OH ( $\approx 35\%$ ). HCHO est aussi utilisé par les bactéries du sol ( $\approx 5\%$ ). La production photochimique de  $H_2$  à partir de HCHO dépend du rayonnement et de la concentration en formaldéhyde. On observe donc un maximum de production photochimique de  $H_2$  dans les tropiques et en été comme le montre la Figure 2.



**FIG. 1:** Chaîne de réactions conduisant du méthane au dihydrogène d'après Novelli et collab. [1999].

Les émissions de  $\text{H}_2$  dues à la combustion des énergies fossiles sont liées essentiellement à la circulation des véhicules automobiles mais aussi à la circulation maritime et aérienne, aux procédés industriels, à la production d'électricité et à la production de pétrole (émissions directes de dihydrogène ou rejet de précurseurs tels que les NMHCs). Ces émissions sont plus ou moins constantes au cours d'une année. De ce fait, les émissions anthropiques présentent peu de variations saisonnières. Comme il n'y a pas d'inventaire de  $\text{H}_2$ , les émissions anthropiques sont généralement déduites de celles de CO en appliquant un coefficient d'ajustement. En général, ce coefficient qui correspond au ratio des émissions de  $\text{H}_2$  sur celles de CO a été déterminé par la mesure du ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  résultant de la circulation automobile. Les différentes études portant sur ce ratio sont détaillées dans la seconde partie de ce rapport dans mon article portant sur la station de mesure de Gif-sur-Yvette. Le ratio molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  largement utilisé en modélisation a été mesuré par Novelli et collab. [1999] et vaut 0.64. Cependant, des études plus récentes ont trouvé un ratio plus faible autour de 0.45 [Hammer et collab., 2009; Yver et collab., 2009]. Quelques autres études ont aussi déterminé le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  provenant d'autres types d'émissions anthropiques. Par exemple, le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  dans le panache d'un avion a été mesuré en 1975 [Seiler et Zankl, 1975] et plus récemment, des études ont été menées pour déterminer le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  dû au secteur résidentiel, c'est-à-dire au système de chauffage. Vollmer [2009] a trouvé des ratios molaires variant entre 0 et 0.1.

Les émissions venant de la combustion de la biomasse due aux feux naturels ou au changement d'usage des sols sont difficiles à quantifier. En effet, les facteurs déclencheurs d'un feu sont nombreux et leur variabilité entraîne une variabilité des émissions, entre autres, de  $\text{H}_2$ . Un feu se déroule en plusieurs étapes : ignition, embrasement avec flamme et pyrolyse, braise et pyrolyse, braise, extinction. Chacune de ces phases met en jeu des réactions chimiques différentes qui produisent donc des composés différents. La combustion de la biomasse débute par une dégradation thermique avec une étape de séchage/distillation pendant laquelle l'eau et les composés volatils sont émis, ensuite pendant la pyrolyse, les



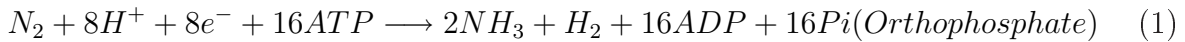
**FIG. 2:** Carte des flux de  $H_2$  d'après Hauglustaine et Ehhalt [2002]. Les flux sont en  $Tg\ an^{-1}$ . En haut : Janvier 2009, en bas, Juillet 2008. Pour chaque mois : en haut à gauche, production photochimique, en haut à droite, émissions (fossiles, feux de biomasse et fixation de l'azote), en bas à gauche, dépôt et en bas à droite, oxydation par OH. Pour ces deux derniers, les flux sont multipliés par -1 afin d'avoir la même échelle de couleur pour tous les flux.

molécules de combustibles sont crackées. Au-dessus de 800 K, l'embrasement, qui émet des molécules telles que  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $N_2$  et  $SO_2$ , commence. Selon les interactions entre la cinétique chimique et la dynamique physique dans la flamme, d'autres intermédiaires sont libérés, notamment  $CO$ ,  $CH_4$ , et  $H_2$ . La quantité de substances émises pendant un feu donné, et leurs proportions relatives, dépendent majoritairement du ratio entre la phase de combustion avec flamme et de celle avec braise. En général, les émissions sont calculées comme le produit de la surface brûlée, de la quantité de combustible et du degré de la combustion (incomplète ou complète) intégré sur l'échelle de temps et d'espace



qui nous intéresse. La surface brûlée est la plus grande source d'incertitude mais l'utilisation des données satellitaires et de l'inversion ont permis d'améliorer les estimations [van der Werf et collab., 2006]. En général, pour les modèles, comme pour les émissions anthropiques, les émissions dues à la combustion de la biomasse sont, elles aussi, estimées à partir de celle de CO [Hauglustaine et Ehhalt, 2002; Price et collab., 2007]. Le ratio molaire  $H_2/CO$  utilisé varie autour de 0.28. Cependant, dans plusieurs études, des ratios beaucoup plus élevés (0.4, 1) ont été calculés, ce qui montre que la conversion des émissions de CO en émissions de  $H_2$  est plus complexe que celle proposée actuellement [Sawa et collab., 1999; Andreae et Merlet, 2001; Ward et collab., 1992; Pak et collab., 2003].

Enfin, les émissions dues à la fixation de l'azote par les végétaux terrestres et marins représentent une source mineure. La réaction chimique au niveau cellulaire met en jeu la transformation de l'Adenosine TriPhosphate (ATP) en Adénosine DiPhosphate (ADP) et de l'azote en ammoniac :



Cette fixation n'est pas réalisée par tous les végétaux mais seulement par certaines bactéries et algues [Hardy et collab., 1971]. Punshon et Moore [2008] ont également mesuré une production photochimique dans l'eau douce et salée qui contribue également à la source océanique.

Sur la Figure 2, la carte des émissions totales est tracée pour janvier et juillet. On observe les maxima d'émissions dans les zones peuplées ainsi que dans les zones de feux de biomasse reflétant ainsi la diversité des émissions. Le Tableau 1 rassemble les estimations des principales études publiées concernant la valeur de chaque source de  $H_2$ . Bien que ces études se répartissent sur 30 ans, leurs résultats sont tout de même comparables étant donné que la concentration de  $H_2$  ne présente pas de tendance significative à l'augmentation ou à la diminution dans la troposphère [Novelli et collab., 1999]. Selon les études (cf. Tableau 1), les quantités estimées pour chaque terme du bilan sont différentes mais restent du même ordre de grandeur. Ainsi, les émissions anthropiques varient entre 11 et 23 Tg an<sup>-1</sup>, les émissions dues à la combustion de biomasse entre 10 et 20 Tg an<sup>-1</sup> et celles dues à la fixation de l'azote entre 3 et 6 Tg an<sup>-1</sup> et 3 et 5 Tg an<sup>-1</sup> pour les végétaux marins et terrestres respectivement. La gamme des estimations pour la production photochimique est plus grande, entre 30 et 77 Tg an<sup>-1</sup>, ce qui entraîne qu'au total, les émissions de  $H_2$  varient entre 70 et 107 Tg an<sup>-1</sup>. Toutefois, les études menées par Rhee et collab. [2006b] et Xiao et collab. [2007] se démarquent des autres avec des valeurs beaucoup plus importantes pour la production photochimique et donc pour le total des sources.

## Puits

Il existe deux puits pour  $H_2$  dans la troposphère : la réaction avec le radical OH dans la troposphère ( $\approx 25\%$ ) et le dépôt dans les sols ( $\approx 75\%$ ). L'export de  $H_2$  de la haute troposphère vers la basse stratosphère est considéré comme quasi nul étant donné le faible gradient vertical existant entre la haute troposphère et la basse stratosphère [Ehhalt et Rohrer, 2009].

La réaction avec le radical OH s'écrit :



La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v_{OH} = k[OH][H_2] \quad (3)$$

**TAB. 1:** *Bilan des émissions de  $H_2$  en  $Tg\ an^{-1}$ . \*Études utilisant la modélisation.*

Études	Production photochimique	Émissions industrielles	Feux de biomasse	Océans	Fixation de l'azote	Total des sources
Cox et Derwent [1981]	56	15	-	-	-	71
Seiler et Conrad [1987]	40	20	20	4	3	87
Warneck [1988]	50	17	15	4	3	89
Hough [1991]*	52	20	20	5	5	102
Novelli et collab. [1999]	40±16	15±10	16±5	3±2	3±1	77±16
Ehhalt [1999]	35	20	10	3	3	71
Hauglustaine et Ehhalt [2002]*	31	16	13	5	5	70
Sanderson et collab. [2003]*	30.2	20.0	20.0	4.0	4.0	78.2
Rhee et collab. [2006b]*	64±12	15±6	16±3	6±5	6±5	107±15
Xiao et collab. [2007]*	77±10	15±10	13±3			105±10
Price et collab. [2007]*	34,3	22.7	10.1	6.0	-	73.1
Ehhalt et Rohrer [2009]	41±15	11±4	15±6	6±3	3±2	76±14
Bousquet et collab. [2010]*	48±5	18±9 (avec océan et fixation de l'azote)	10±5	-	-	76±5
Médiane	41	17	15	4.5	3	77
Gamme	30-77	11-23	10-20	3-6	3-5	70-107

avec  $k$ , la constante de réaction,  $[OH]$  et  $[H_2]$ , les concentrations de  $OH$  et de  $H_2$  dans la troposphère. La concentration de  $OH$  est difficile à mesurer directement mais peut être estimée globalement à l'aide d'autres composés tels que le méthylchloroforme [Prinn et collab., 2005; Bousquet et collab., 2005]. La quantité de  $H_2$  consommée par le radical  $OH$  dépend essentiellement du rayonnement. On observe donc une distribution assez semblable à celle de la source photochimique avec le maximum dans les tropiques, au nord en juillet et au sud en janvier (cf. Figure 2).

Le dépôt dans le sol est un phénomène assez mal connu qui se fait a priori grâce à l'activité enzymatique d'hydrogénases ou de microorganismes contenus dans le sol qui utilisent le dihydrogène dans leur métabolisme énergétique. Conrad et Seiler [1981] ont montré que ces enzymes sont responsables du dépôt de  $H_2$  dans le sol. Par la suite, Conrad et Seiler [1985]; Yonemura et collab. [1999, 2000a,b] ont démontré que l'humidité était un facteur clé qui contrôle le dépôt de  $H_2$ . Trop ou trop peu d'humidité inhibe le dépôt de  $H_2$ . Un compactage faible, des températures plus élevées et une part plus élevée de carbone organique sont d'autres facteurs qui entraînent une augmentation de la vitesse de dépôt. En effet, ce processus est dépendant de la diffusion pour laquelle les facteurs cités précédemment jouent également un rôle important. Enfin, les auteurs ont montré

que ce processus se jouait dans les dix premiers centimètres du sol. D'abord,  $H_2$  diffuse à travers une couche de sol inactive puis à travers une couche microbiologiquement active. Smith-Downey et collab. [2006] ont mené une série d'expériences pour mieux quantifier l'influence de l'humidité et de la température. Ils ont trouvé que le dépôt se produit même pour des basses températures (moins de  $-4^\circ C$ ) et atteint un optimum à environ  $20-30^\circ C$ . À 20% de degré de saturation, le dépôt est maximum mais pour des degrés plus élevés, le dépôt est inhibé. En effet, s'il y a trop peu d'humidité, les bactéries restent inactives mais s'il y en a trop, les pores du sol sont remplis et la diffusion ne se fait plus. La première extraction de ces hydrogénases relevée dans la littérature a été menée par Guo et Conrad [2008]. Un second article a été publié la même année par Constant et collab. [2008]. Ces derniers ont isolé un microorganisme *Streptomyces* (PCB7) qui présente une forte affinité avec  $H_2$ . Cependant, des recherches complémentaires sont nécessaires pour déterminer la nature exacte de ces enzymes et de ces microorganismes.

Les différents paramètres qui influent sur le dépôt entraînent une répartition spatiale et temporelle du dépôt avec un maximum aux saisons chaudes et sèches. Ainsi, en janvier, on observe un dépôt faible dans l'hémisphère nord et maximum dans l'hémisphère sud. Dans l'hémisphère nord, le dépôt est nettement plus important en été/automne qu'en hiver (cf. Figure 2).

Le tableau 2 présente un récapitulatif des estimations de la valeur en  $Tg\ an^{-1}$  des deux puits de  $H_2$ . L'oxydation par OH détruit entre 8 et 25  $Tg$  de  $H_2$  par an et le dépôt entre 40 et 88  $Tg\ an^{-1}$ . Dans toutes les études, le dépôt est le puits prédominant. Seuls Cox et Derwent [1981] ont trouvé deux puits de grandeur presque comparable.

**TAB. 2:** Bilan des puits de  $H_2$  en  $Tg\ an^{-1}$ . \* Études utilisant la modélisation

Études	Oxydation par OH	Dépôt dans le sol	Total des puits
Cox et Derwent [1981]	33	42	75
Seiler et Conrad [1987]	8	90	98
Warneck [1988]	11	78	89
Hough [1991]*	21	79	100
Novelli et collab. [1999]	$19 \pm 5$	$56 \pm 41$	$75 \pm 41$
Ehhalt [1999]	25	40	65
Hauglustaine et Ehhalt [2002]*	15	55	70
Sanderson et collab. [2003]*	17.1	58.3	75.4
Rhee et collab. [2006b]*	$19 \pm 3$	$88 \pm 11$	$107 \pm 11$
Xiao et collab. [2007]*	$18 \pm 3$	$85 \pm 5$	105
Price et collab. [2007]*	18	55	73
Ehhalt et Rohrer [2009]	$19 \pm 5$	$60 \pm 30$	$79 \pm 30$
Bousquet et collab. [2010]*	$17 \pm 0$	$61 \pm 4$	$78 \pm 4$
Médiane	18	60	78
Gamme	8-25	40-88	65-107

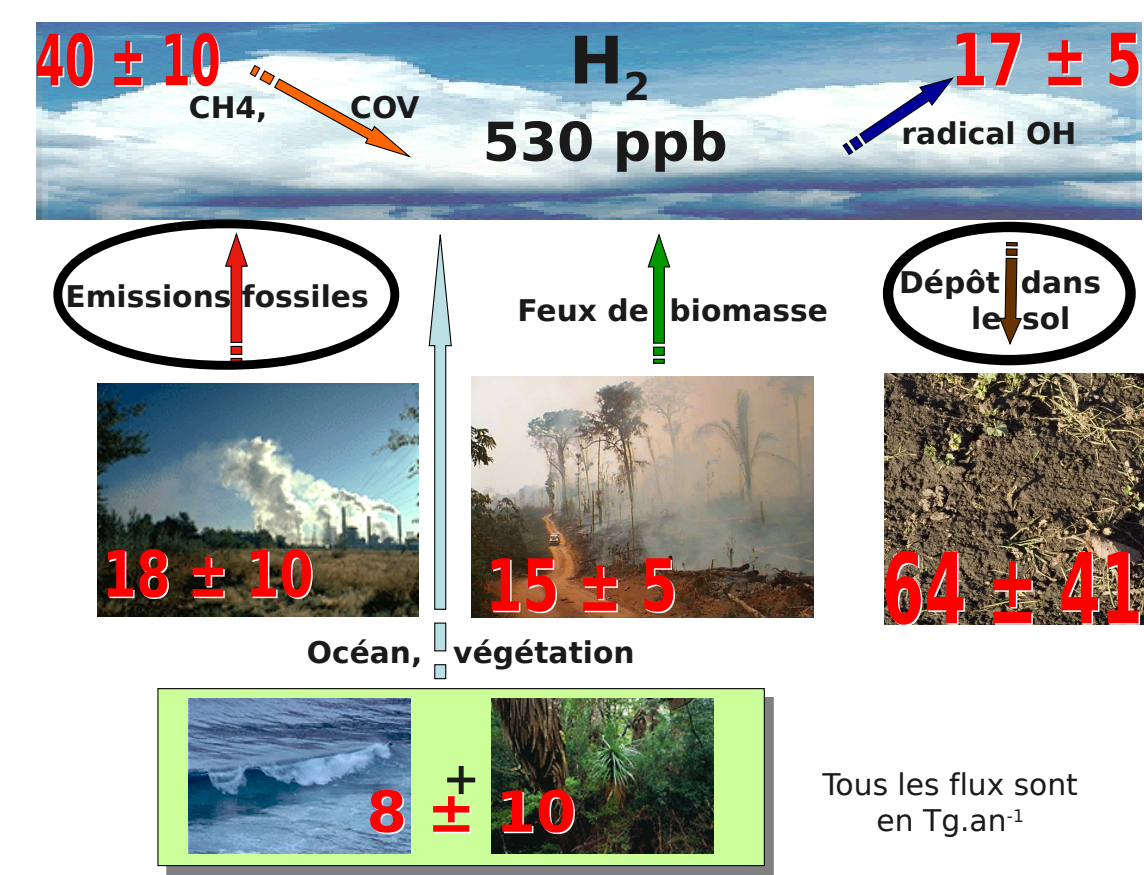
## Bilan global

On estime qu'il y a dans l'atmosphère environ 530 ppb de dihydrogène ce qui représente 155  $Tg$ . Avec un cycle qui consomme et absorbe environ 75  $Tg$  par an, la durée de vie du

dihydrogène dans l’atmosphère est donc de deux ans environ (cf. Tableau 3). Le bilan de  $H_2$  est résumé sur la Figure 3.

**TAB. 3:** *Quantité de  $H_2$  dans la troposphère et durée de vie. \* Études utilisant la modélisation*

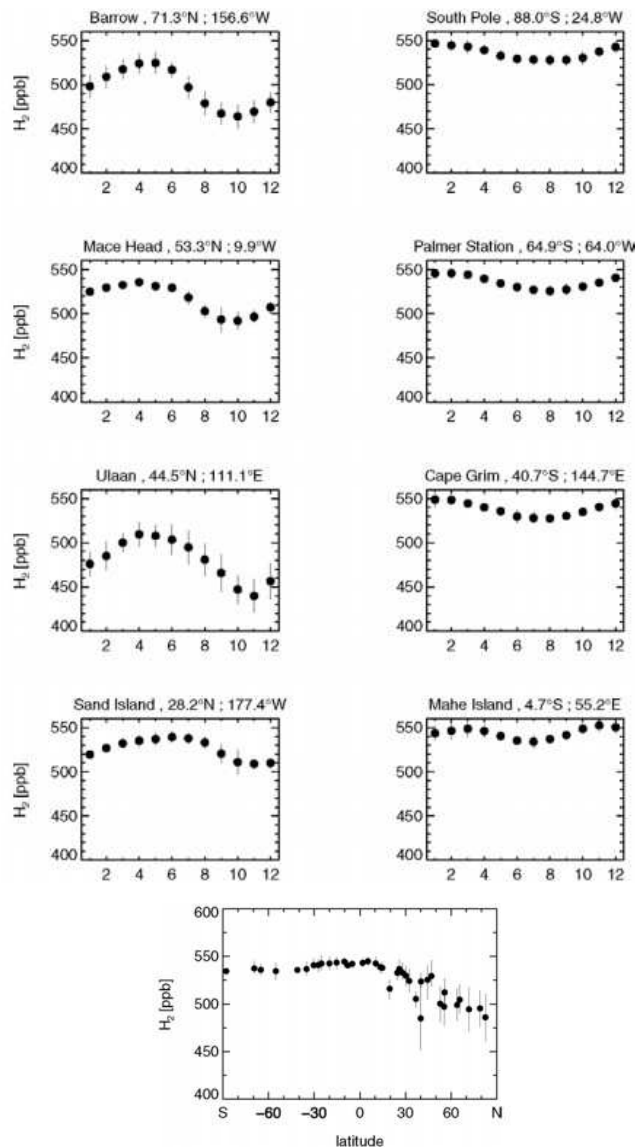
Études	Quantité troposphérique (Tg)	Durée de vie (an)
Cox et Derwent [1981]	171	1.8
Warneck [1988]	163	1.9
Hough [1991]*	220	2.2
Novelli et collab. [1999]	155±10	2-3
Ehhalt [1999]	150	2.3
Hauglustaine et Ehhalt [2002]*	136	1.94
Sanderson et collab. [2003]*	172	2.2
Rhee et collab. [2006b]*	155	1.4
Xiao et collab. [2007]*	149±23	1.4
Price et collab. [2007]*	141	1.9
Ehhalt et Rohrer [2009]	155±10	2
Bousquet et collab. [2010]*	160	2
Médiane	155	2.0
Gamme	136-220	1.4-3



**FIG. 3:** *Représentation schématique du bilan de  $H_2$ . Les valeurs utilisées sont les valeurs médianes de l’ensemble des études. Les flux sont en  $Tg\ an^{-1}$ .*

## 2.3 Variations spatio-temporelles du rapport de mélange de $H_2$

À la distribution spatio-temporelle des sources et des puits du dihydrogène que je viens de décrire, correspond une distribution spatio-temporelle du rapport de mélange résultant de la combinaison de ces sources et puits.



**FIG. 4:** Graphes tirés de Ehhalt et Rohrer [2009]. En haut, variations saisonnières de la concentration en  $H_2$  pour 8 stations du réseau de la NOAA. À gauche, les stations de l'hémisphère nord entre 71 et 28°N. À droite, les stations de l'hémisphère sud, du pôle sud (88°S) au tropique (5°S). En bas, le gradient latitudinal.

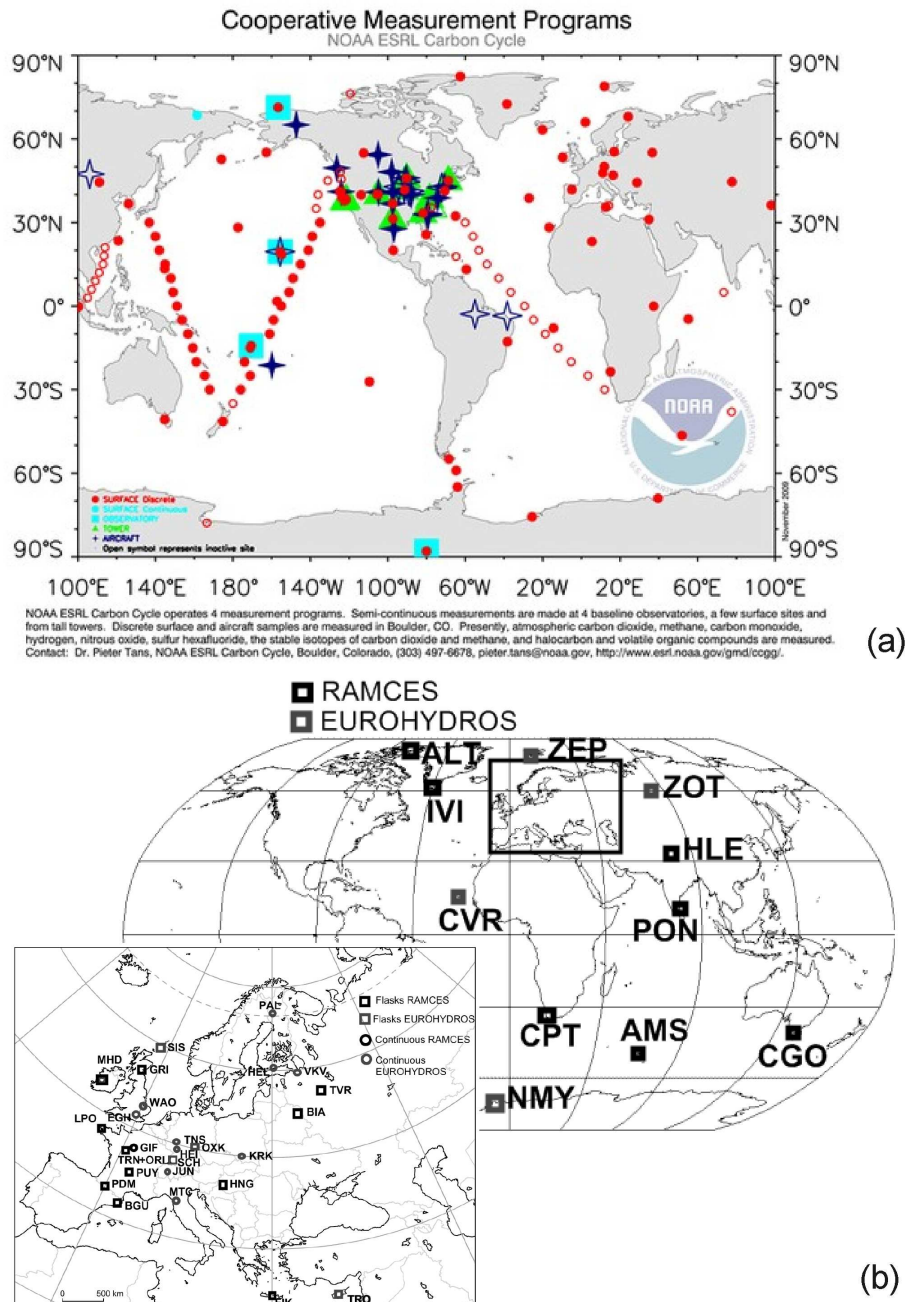
Sur la Figure 4 tirée de Ehhalt et Rohrer [2009], les variations saisonnières pour 8 stations du réseau américain du Earth System Research Laboratory (ESRL) de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) réparties entre 71°N et 88°S sont

présentées en haut et le gradient latitudinal résultant en bas. On observe le maximum de concentration au printemps pour l'hémisphère nord et le minimum à la fin de l'été. Dans l'hémisphère sud, ce schéma est décalé d'environ trois mois. L'amplitude des variations est significativement différente : jusqu'à 70 ppb à Barrow dans l'hémisphère nord contre environ 25 ppb dans l'hémisphère sud. Comme le montre la Figure 4, le gradient latitudinal présente un minimum dans l'hémisphère nord et un maximum dans les tropiques contrairement à ce qui est généralement observé pour les gaz traces. En effet, les sources anthropiques de ceux-ci sont situés en majorité dans l'hémisphère nord alors que les puits sont répartis relativement uniformément (comme OH pour  $\text{CH}_4$ ). Dans le cas de  $\text{H}_2$ , le puits le plus important est localisé dans l'hémisphère nord ce qui entraîne le gradient inhabituel observé. Les variations spatio-temporelles de la concentration moyenne et le gradient latitudinal observés sont en effet principalement dus à l'influence du dépôt. Comme il y a moins de surfaces émergées dans l'hémisphère sud, l'influence du dépôt est plus faible et la concentration plus élevée que dans l'hémisphère nord. Dans les tropiques, le phénomène est modulé par les feux de biomasse. Dans le nord, le maximum de  $\text{H}_2$  se situe à la fin de l'hiver et s'explique par un dépôt faible (sols gelés ou très humides) et des émissions fossiles un peu plus importantes dues au chauffage urbain entre autres. Le minimum observé en fin d'été s'explique par des niveaux élevés de radical OH et un fort dépôt dû à des températures assez élevées associées à un sol relativement sec. Dans l'hémisphère sud, le maximum correspond à la saison des feux de biomasse et au maximum de production photochimique de  $\text{H}_2$ , c'est-à-dire en été.

Les concentrations de dihydrogène suivent également un cycle journalier [Barnes et collab., 2003]. Pendant la nuit, il n'y a plus de production photochimique et les émissions anthropiques sont plus faibles, c'est donc le dépôt qui domine et entraîne une diminution de la concentration de  $\text{H}_2$ . Le matin, la couche limite stable se mélange avec la couche de convection, qui est caractérisée par de plus fortes concentrations en  $\text{H}_2$  qu'au sol ce qui entraîne une augmentation de la concentration en  $\text{H}_2$ . Le minimum est donc atteint en fin de nuit. Le maximum de concentration, lui est atteint, en fin d'après-midi avant la diminution des sources photochimiques et anthropiques.

## 2.4 Réseaux de prélèvement d'échantillons d'air atmosphérique

Les premières études utilisant des observations provenant des réseaux ont commencé dans les années 1990 [Novelli et collab., 1999] mais Schmidt [1978] avait déjà présenté des profils méridionaux provenant de bateaux traversant l'océan Atlantique. Par la suite, Khalil et Rasmussen [1990] ont annoncé l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2$  en utilisant un réseau de huit stations situées entre  $71.5^\circ \text{ N}$  et  $71.4^\circ \text{ S}$  entre 1985 et 1989. L'estimation du bilan de  $\text{H}_2$  proposée par Novelli et collab. [1999] est fondée sur le réseau du NOAA/ESRL (comportant 52 stations de mesures ponctuelles et représenté sur la Figure 5 (a)) et qui couvre essentiellement l'hémisphère nord mais aussi ponctuellement l'hémisphère sud notamment avec des mesures océaniques. Un exemple de ces séries temporelles est donné pour trois stations sur la Figure 6. Les mesures de la concentration de  $\text{H}_2$  ont commencé en 1989 pour les premières stations puis ont été étendues à l'ensemble du réseau en 1994. Le Global Flask Sampling Network de la Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) (10 stations) a été mis en activité à la même période et couvre l'hémisphère sud [Langenfelds et collab., 2002]. Un troisième réseau, développé dans le cadre du programme Advanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE) [Prinn et collab., 2000], échantillonne, depuis 1993,  $\text{H}_2$  en continu dans six stations dans le monde. Enfin, en 2006, dans le cadre du projet européen

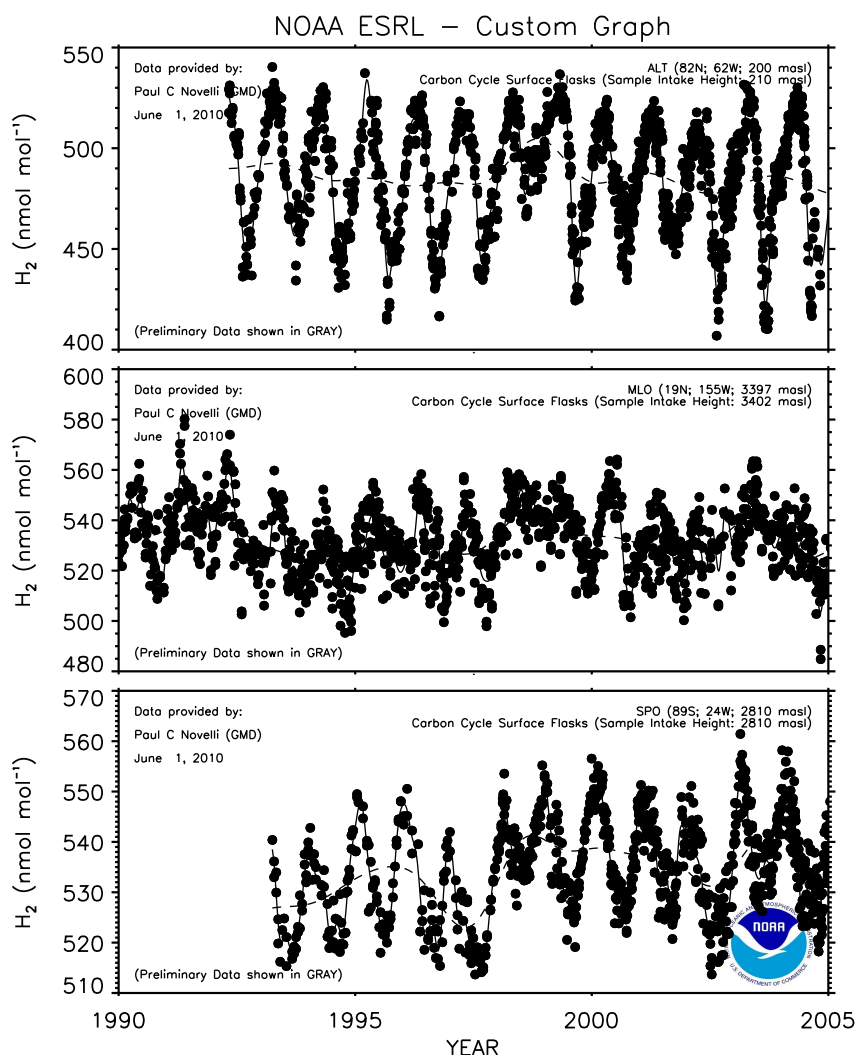


**FIG. 5:** (a) la carte du réseau NOAA/ESRL. (b) la carte du réseau EUROHYDROS et des stations RAMCES complémentaires.

EUROHYDROS [Engel, 2009], un réseau a été créé pour mesurer la concentration de  $H_2$  essentiellement en Europe mais aussi dans le reste du monde avec au total 31 stations. L'équipe du Réseau Atmosphérique de Mesure des Composés à Effet de Serre (RAMCES) du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), au sein de laquelle



j'ai fait ma thèse, s'est engagée à fournir les données provenant de 10 de ses 20 stations où  $H_2$  est échantillonné depuis 2005/2006. La Figure 5 (b) présente le réseau EUROHYDROS et les stations RAMCES complémentaires. Pour pouvoir utiliser les données de tous ces différents réseaux, il est nécessaire d'utiliser la même échelle ou de corriger les différences d'échelle. Cette harmonisation réalisée, le réseau de mesure de  $H_2$  sera un réseau relativement complet dans l'hémisphère nord. En revanche, dans l'hémisphère sud, comme pour les autres gaz traces, de vastes régions comme l'Afrique, l'Amérique du Sud ou l'Asie sont encore peu couvertes.



**FIG. 6:** Séries temporelles produites sur <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/iadv/> pour trois stations du réseau ESRL/NOAA. En haut, Alert, au milieu, Mauna Loa et en bas le Pôle Sud.



## 2.5 Modéliser le dihydrogène

### La modélisation directe

En parallèle des mesures, les modèles directs ont été utilisés pour proposer des contraintes sur le bilan de  $H_2$  [Hough, 1991; Hauglustaine et Ehhalt, 2002; Sanderson et collab., 2003; Price et collab., 2007]. Dans la modélisation directe, on utilise un modèle de transport atmosphérique avec, en entrée, des scénarios de flux provenant de données économiques, de modèles de biosphère et de circulation générale de l'océan, de données biogéochimiques ainsi que des données météorologiques. En sortie, on obtient des champs de concentrations dans toute l'atmosphère. Cependant, comme le terme dominant les puits est connu avec de grandes incertitudes, il est représenté dans les modèles à l'aide d'hypothèses plus ou moins simplifiées ce qui entraîne une large gamme d'estimations pour chaque terme du bilan et en particulier pour le dépôt (cf. Tableau 2). Le bilan des différentes modélisations est présenté dans les tableaux 1, 2, 3. Hough [1991] a étudié  $H_2$  parmi 56 autres espèces à l'aide d'un modèle à deux dimensions (latitude-altitude). En général, l'auteur a constaté un bon accord entre le modèle et les estimations de Conrad et Seiler [1980]. Hauglustaine et Ehhalt [2002] sont à ma connaissance les premiers à avoir publié un article consacré uniquement à la modélisation de  $H_2$ . Ils ont pour cela utilisé un modèle 3D et les émissions de CO pour estimer celles de  $H_2$ , afin de constituer les conditions initiales (nommées 'a priori' dans la suite) nécessaires au modèle. Le puits de  $H_2$  est ainsi calculé à partir du dépôt de CO, lui-même lié à la productivité primaire nette des écosystèmes. Le rapport entre le dépôt de CO et celui de  $H_2$  est estimé à 1.5. Bien que le modèle soit en assez bon accord avec les observations, l'une des conclusions est que l'utilisation de la production primaire nette entraîne une sous-estimation du dépôt de  $H_2$  en hiver et au printemps dans l'hémisphère nord. Les simulations génèrent également un cycle saisonnier d'amplitude deux fois plus importante que celle des observations. À la suite, Sanderson et collab. [2003] ont modélisé  $H_2$  à l'aide d'un modèle 3D lagrangien et de deux cartes de dépôt de  $H_2$  différentes. La première carte est calculée en utilisant la résistance aérodynamique de la troposphère et une vitesse de dépôt fixée selon l'espèce chimique étudiée. Dans la deuxième carte, les auteurs font varier la vitesse de dépôt en fonction de l'humidité du sol. Les auteurs ont constaté un meilleur accord entre le modèle et les observations du réseau de la NOAA en utilisant la seconde carte de dépôt autant pour les valeurs moyennes que pour les variations saisonnières. Plus récemment, Price et collab. [2007] ont estimé le bilan de  $H_2$  et de HD à l'aide d'un modèle 3D. Les émissions de  $H_2$  sont calculées à partir de celles de CO. Pour le dépôt, une valeur uniforme a été choisie pour les surfaces non enneigées. Lorsque les températures sont négatives, le dépôt est divisé par deux et si elles sont inférieures à  $-15^\circ C$  par quatre. Si les surfaces sont enneigées, le dépôt est nul. Avec ce modèle de dépôt simple, les auteurs obtiennent tout de même un bon accord entre les sorties du modèle et les observations de la NOAA (moyennes climatologiques) comme le montre la Figure 7 tirée de Price et collab. [2007]. Bien que ces modèles directs apportent des résultats assez concordants avec les observations, ils ne permettent pas de contraindre fortement les termes entachés de grandes incertitudes comme le dépôt de  $H_2$ . En effet, l'une des difficultés est que le réseau atmosphérique de surface est sensible au bilan total de  $H_2$ , somme des sources et des puits. Plusieurs combinaisons de sources et de puits peuvent alors conduire à des résultats qualitativement proches au niveau de la comparaison modèle/mesure. L'utilisation de méthodes inverses est une solution possible pour améliorer la quantification des sources et des puits de  $H_2$  à partir des mesures atmosphériques en s'appuyant sur les gradients spatio-temporels entre les stations afin de contraindre les flux régionaux.

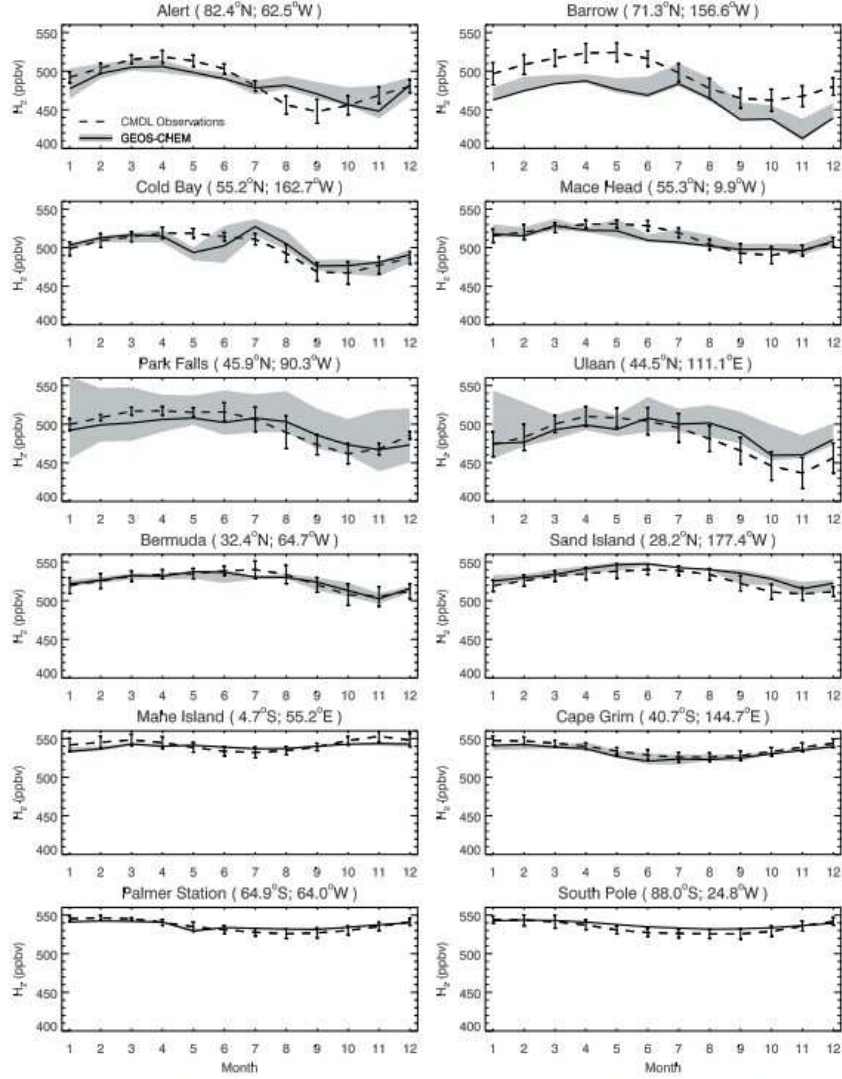


FIG. 7: Comparaison modèle-mesure pour 12 stations du réseau de la NOAA d'après Price et collab. [2007].

### La modélisation inverse

Les observations combinées à un modèle de chimie-transport et à des informations a priori sur les flux, permettent, en utilisant un système d'inversion bayésien d'optimiser les flux et d'estimer leurs incertitudes. Par opposition à la modélisation directe qui utilise en entrée des flux et renvoie en sortie des champs de concentration, la modélisation inverse utilise en entrée des concentrations (associées à des flux a priori) et renvoie en sortie des flux optimisés. Cette technique de modélisation est détaillée dans la troisième partie de ma thèse. Des inversions ont déjà été utilisées pour étudier  $H_2$  mais elles restent encore rares. Xiao et collab. [2007] ont utilisé un filtre de Kalman associé à un modèle 2D latitude-

altitude à 12 niveaux pour estimer la magnitude et la variabilité des sources et puits de  $H_2$  pour 4 semi-hémisphères entre 1993 et 2004. Ils ont utilisé en a priori les observations des stations AGAGE et, pour les émissions, les émissions de  $CH_4$  et de  $CO$ . Plus récemment, Bousquet et collab. [2010] ont proposé une analyse globale hémisphérique entre 1991 et 2004, à l'aide d'un modèle d'inversion bayésienne et d'un modèle de chimie-transport 3D forcé par les vents observés. Les émissions a priori sont calculées à partir de celles de  $CO$  données par l'inventaire d'émissions anthropiques EDGAR3.2 [Olivier et collab., 1996] et par la carte d'émission de feux de biomasse GFED-V2 proposée par van der Werf et collab. [2006]. Ces deux analyses restent cependant à grande échelle et ne comportent ni la période récente (depuis 2005) ni des mesures isotopiques.

## 2.6 Vers une économie hydrogène ?

Le dihydrogène peut être utilisé comme source d'énergie par exemple avec les piles à combustible. Il pourrait être amené à remplacer les énergies fossiles polluantes dans les années à venir. Mais comme il est très léger, c'est un gaz difficile à stocker. Il pourrait donc y avoir des fuites au niveau de la production et du transport ce qui entraînerait une augmentation des émissions dans l'atmosphère. Cela pourrait modifier la répartition des sources et des puits du dihydrogène. Si le dihydrogène remplace les sources d'énergies fossiles pour le transport, on devrait constater une diminution de la pollution urbaine due à la diminution des émissions de  $NO_x$ . Mais si la quantité de dihydrogène dans l'atmosphère augmente, la réaction entre le dihydrogène et le radical hydroxyle sera plus importante au détriment de celle des composés à effet de serre avec le radical hydroxyle (en effet, les constantes de réaction dans le cas de  $CH_4$  et de  $H_2$  sont très proches l'une de l'autre). Leur durée de vie augmentera alors. Le dihydrogène jouera donc un rôle indirect de composé à effet de serre. De plus, la formation d'un gradient de concentration entre la haute troposphère et la basse stratosphère entraînera une augmentation de la concentration stratosphérique de  $H_2$ . Dans la stratosphère,  $H_2$  est oxydé en  $H_2O$  sous forme vapeur. La quantité de vapeur d'eau dans la stratosphère sera donc altérée ce qui pourrait entraîner une modification du trou de la couche d'ozone.

Plusieurs études ont cherché à estimer l'impact d'une économie  $H_2$ . Tromp et collab. [2003] ont estimé que les fuites pendant la production et le transport de  $H_2$  seraient de 10 à 20% ce qui entraînerait une augmentation de la source anthropique de  $H_2$  de  $15 \pm 10$  à  $60\text{-}120 \text{ Tg an}^{-1}$ . Cela aurait pour effet d'augmenter la teneur en vapeur d'eau dans la stratosphère ce qui conduirait à un refroidissement de la basse stratosphère par rayonnement. Ils ont ensuite utilisé ces données avec le modèle Caltech/JPL 2-D. Les sorties du modèle suggèrent que l'augmentation des émissions anthropiques de  $H_2$  pourrait retarder significativement le rétablissement de la couche d'ozone notamment en refroidissant la stratosphère.

La même année, Schultz et collab. [2003] ont étudié les effets d'une utilisation accrue de  $H_2$  dans la troposphère. L'utilisation de  $H_2$  au lieu d'énergies fossiles pourrait conduire à une diminution des émissions anthropiques des  $NO_x$  et de  $CO$  jusqu'à moins 50% ce qui entraînerait une amélioration significative de la qualité de l'air dans les zones urbaines. L'augmentation de la concentration de  $H_2$  due à des fuites résulterait en une diminution du radical  $OH$  et donc en une augmentation du temps de vie du méthane.

Plus récemment, Jacobson [2008] a étudié l'effet de la conversion du parc automobile utilisant les énergies fossiles à un parc automobile utilisant des piles à  $H_2$  chargées grâce à l'énergie éolienne. Les auteurs ont conclu que l'utilisation de  $H_2$  conduirait à une amélioration de la qualité de l'air dans les zones urbaines, à un refroidissement près de la

surface et à un réchauffement de la stratosphère qui ralentirait le changement climatique et accélérerait le rétablissement de la couche d'ozone contrairement aux résultats proposés par Tromp et collab. [2003].

Si toutes les études s'accordent quant aux effets d'une augmentation de  $H_2$  dans la troposphère, on constate que, dans la stratosphère, selon les rétroactions prises en compte, les effets prédits sont en opposition. D'autres études sont donc nécessaires pour mieux estimer l'impact de l'utilisation de  $H_2$  comme source d'énergie.

### 3 Objectifs de cette thèse

L'étude de la littérature met en avant les grandes incertitudes qui pèsent sur l'estimation des sources et des puits du dihydrogène troposphérique. Les nouvelles mesures troposphériques disponibles depuis 2005 pour  $H_2$  et HD et la prise en compte de  $H_2$  dans les modules de chimie atmosphérique des modèles permettent d'envisager une amélioration de notre connaissance du cycle de ce gaz trace.

L'objectif de ma thèse est d'améliorer l'estimation du bilan global à régional de  $H_2$  en diminuant les incertitudes sur les sources et les puits de  $H_2$ . Pour cela, j'ai contribué à développer le réseau de mesure européen de  $H_2$ , à analyser les données obtenues pour estimer les flux locaux à régionaux et à assimiler ces observations dans un modèle inverse pour estimer les flux globaux à régionaux de  $H_2$ . Les développements instrumentaux réalisés pendant ma thèse sont présentés dans la première partie. Les mesures continues aux stations de Gif-sur-Yvette et Trainou permettent notamment d'estimer à l'échelle locale et régionale les flux de dépôt de  $H_2$ . Dans le cas de Gif-sur-Yvette, station périurbaine, il est également possible de calculer les émissions anthropiques de  $H_2$  dues au transport automobile. Les résultats de ces études sont détaillés dans la deuxième partie. Enfin, l'exploitation des données des réseaux de mesure RAMCES et EUROHYDROS combinée avec un modèle d'inversion permet de faire des estimations à l'échelle régionale et globale. Dans la troisième et dernière partie, le système d'inversion, les données des réseaux et les résultats des simulations que j'ai réalisées sont décrits et analysés.



# Chapitre 1

## Développements instrumentaux

### 1 Système de mesure des concentrations de $H_2$ et CO

Pendant mon stage de master et pendant ma thèse, j'ai installé un premier chromatographe à Gif-sur-Yvette et un second à Trainou pour mesurer la concentration de  $H_2$  et CO. Les concentrations de ces deux gaz sont mesurées conjointement avec celles de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  et  $SF_6$  grâce à un système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse doté de trois détecteurs dont un détecteur de gaz réduit (RGD) par absorption UV pour  $H_2$  et CO. Le système installé à Gif-sur-Yvette et à Trainou permet d'analyser l'air contenu dans des bouteilles de gaz, l'air ambiant et à Gif-sur-Yvette, l'air contenu dans des flacons.

La qualité et la fiabilité des données présentées par la suite sont validées par les procédures mises en place dans le cadre du contrôle qualité (étalonnage, étude de non-linéarité, exercices de comparaison, tests de stockage). Ces procédures prévoient de répéter les contrôles régulièrement :

- au moins une fois par trimestre pour les étalonnages et les études de non-linéarité,
- plusieurs fois par an pour les comparaisons,
- à chaque séquence de mesure pour les bouteilles de gaz de contrôle et les flacons. Enfin, pour les flacons, selon le type utilisé, une correction en fonction du temps de stockage peut être appliquée.

Deux systèmes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse sont utilisés dans le réseau RAMCES à Gif-sur-Yvette et sur le site de la haute tour de Trainou (forêt d'Orléans). Ils sont tous deux configurés pour la mesure simultanée des concentrations de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $SF_6$ , CO et  $H_2$  (notées dans la suite entre crochets, e.g. [CO]). Pour chaque gaz, le système est optimisé pour mesurer les concentrations moyennes présentes dans l'air ambiant. Il est constitué de deux chromatographes en phase gazeuse (GC), un HP6890A (Hewlett-Packard appelé dans la suite Multi-GC) et un Peak Performer One (PP1, Peak Laboratories, LLC, California, USA). Ces deux GC sont équipés avec trois détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour analyser [CO<sub>2</sub>] et [CH<sub>4</sub>], un détecteur à capture d'électrons (ECD) pour [N<sub>2</sub>O] et [SF<sub>6</sub>] et un détecteur de gaz réduit (RGD) pour [CO] et [H<sub>2</sub>]. À Gif-sur-Yvette, le Multi-GC a été mis en route en

2001 [Pépin et collab., 2002]. J’ai installé le PP1 en juin 2006 pendant mon stage de master. Il a remplacé un GC qui mesurait  $[\text{CO}]$  depuis 2004. À Trainou, le Multi-GC est en place depuis 2007 [Messenger, 2007] et le PP1 depuis fin septembre 2008 dans le cadre de ma thèse. La mesure de  $[\text{CO}_2]$ ,  $[\text{CH}_4]$ ,  $[\text{N}_2\text{O}]$  et  $[\text{SF}_6]$  est décrite en détail dans [Pépin et collab., 2002; Messenger, 2007]. Seule la branche  $\text{H}_2/\text{CO}$  sera donc explicitée ici.

## 1.1 Couplage des deux GC

Les deux GC sont conçus pour fonctionner indépendamment l’un de l’autre. Pour pouvoir analyser le même échantillon sur les trois détecteurs, ceux-ci ont été couplés en série tel que décrit dans la section suivante. Il a été également nécessaire de coupler les systèmes d’acquisition. En effet, le logiciel fourni avec le PP1 permet uniquement l’intégration et la visualisation des signaux mais ne permet pas de piloter des vannes. De plus, dans un souci d’harmonisation, nous voulions utiliser le logiciel déjà en service pour les autres GC. Pour cela, nous utilisons un convertisseur analogique/digital 35900E de chez Agilent. Ce convertisseur reçoit les données analogiques du PP1, les numérise et les transmet au logiciel d’acquisition général. À Gif-sur-Yvette, le problème principal a été d’accorder les gammes de tension supportées par le PP1 et le convertisseur. Le convertisseur peut recevoir des signaux de tension compris entre 0 et 1V tandis que le PP1 délivre des tensions jusqu’à 2.5 V. J’ai donc divisé le signal de sortie du PP1 par huit, ce qui était le maximum proposé par le logiciel du PP1. En divisant par huit, on peut mesurer des concentrations au moins égales à 900 ppb pour CO, concentrations régulièrement observées en hiver. À Trainou, le PP1 est un modèle plus récent où la gamme de tension est déjà limitée entre 0 et 1 V. Le convertisseur envoie également au PP1 le “signal du départ”. En effet, le système d’acquisition envoie un signal au Multi-GC qui le transmet au convertisseur qui déclenche le PP1. Ainsi, les trois détecteurs peuvent analyser le même échantillon.

## 1.2 Système d’injection

Le schéma du système d’échantillonnage est présenté Figure 1.1. On distingue trois types d’échantillons d’air atmosphérique : l’air ambiant, l’air provenant de bouteilles de gaz et celui provenant de flacons. À Gif-sur-Yvette, les trois types d’échantillons sont analysés tandis qu’à Trainou, il n’y a pas d’analyse de flacons. Un prélèvement hebdomadaire à 180 m est toutefois effectué à Trainou et les flacons sont analysés à Gif-sur-Yvette.

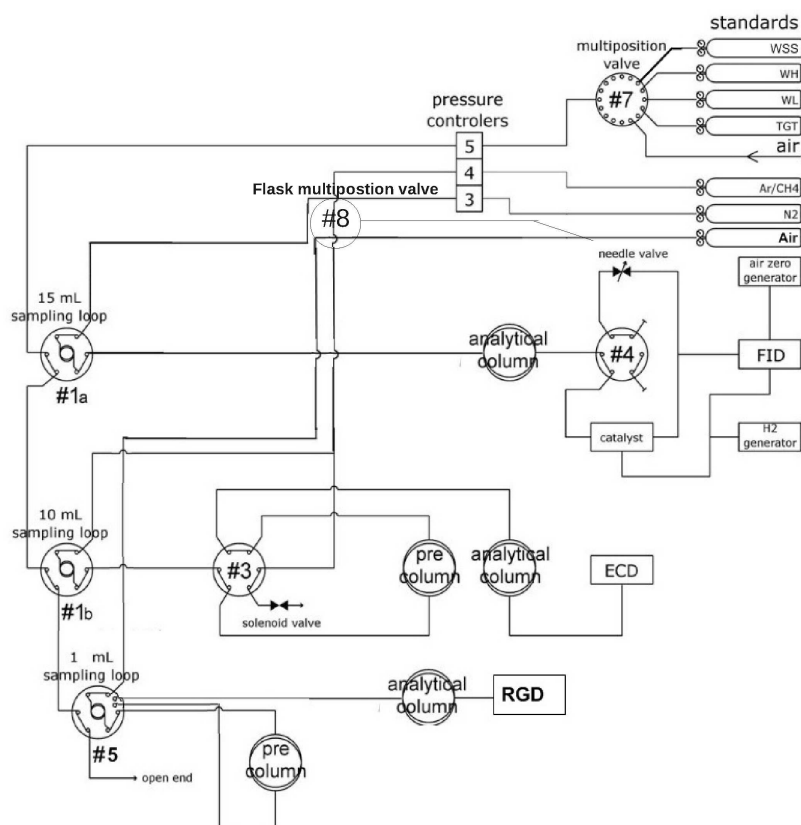
- À Gif-sur-Yvette, l’air ambiant est prélevé à partir d’une ligne d’échantillonnage placée sur le toit du laboratoire à environ 7 m du sol. À Trainou, l’air est prélevé à 50 m, 100 m et 180 m à différents niveaux de la tour. Dans les deux cas, l’air est pompé à travers une ligne d’un demi-pouce de diamètre (type Dekabon) jusque dans le laboratoire. Avant d’entrer dans le système d’analyse, l’air est séché d’abord dans un réfrigérateur à  $\approx 4^\circ\text{C}$  puis à  $\approx -50^\circ\text{C}$  dans un piège plongeant dans un bain d’éthanol. La ligne est continuellement rincée et l’excès d’air est relâché à travers une vanne ajustable manuellement. Ce système de rinçage/séchage en continu permet de diminuer le temps de résidence de l’air dans les lignes pour mesurer à tout moment de l’air sec “récent”. De plus, à Trainou, l’air rejeté est utilisé pour sécher le second jeu de pièges.

- Pour les bouteilles de gaz, 14 connections sont disponibles à Gif-sur-Yvette et 12 à Trainou.

- À Gif-sur-Yvette, 16 connecteurs installés sur une vanne 16 voies VICI permettent de mesurer 16 flacons. Pour éviter les contaminations et réduire le volume de rinçage, le vide

est fait séparément dans chaque ligne.

La ligne d'échantillonnage de l'air ambiant, les connecteurs pour les bouteilles et, dans le cas de Gif-sur-Yvette, la vanne 16 voies des flacons (cf. Figure 1.1, #8) sont connectés à une seconde vanne 16 voies (cf. Figure 1.1, #7). Après cette vanne, l'air des différents échantillons passe à travers un second piège pour terminer le séchage.



**FIG. 1.1:** Schéma du système d'échantillonnage de Gif-sur-Yvette. Les bouteilles de gaz et l'arrivée d'air ambiant sont connectées sur la vanne #7, les flacons sur la vanne #8.

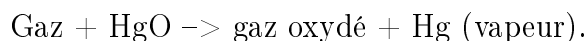
### 1.3 Séparation et détection de $H_2$ et $CO$

Après le système d'injection, le système de séparation est composé de trois branches indépendantes, une pour chaque détecteur. Les trois boucles d'injection correspondantes sont connectées en série et rincées par l'échantillon à mesurer avec un volume d'environ 150 mL. Cela correspond à 6 fois le volume des boucles d'injection (15 mL pour le FID, 10 mL pour l'ECD et 1 mL pour le RGD). Le flux d'au moins 350 mbar (ou 3 psi) est géré par un contrôleur de pression électronique à l'entrée du Multi-GC (cf. Figure 1.1, 5). Une fois le rinçage effectué, le contrôleur de pression est fermé afin que le gaz dans la boucle d'injection s'équilibre avec les conditions de température et de pression extérieures. Le système d'injection du Multi-GC est installé dans un compartiment fermé pour éviter les brusques changements de température. La boucle d'injection du PP1 est installée à l'intérieur du PP1. Une fois l'équilibre atteint, l'air est injecté dans les colonnes pour

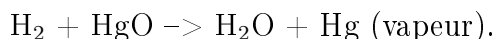


séparer les différents composés. La méthode d'injection et de séparation est décrite en Annexe 1 pour Gif-sur-Yvette et Trainou.

La séparation des composés d'un échantillon se fait par chromatographie. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon doit être sous forme gazeuse. La séparation se fait le long d'une colonne selon des principes physiques (taille des particules) ou chimiques (affinité des molécules pour le matériel de la colonne). Un gaz vecteur aussi appelé phase gaz sert à pousser l'échantillon qui va être plus ou moins retenu par la phase dite stationnaire constituée par la colonne. Le temps de parcours de l'échantillon dans la colonne, appelé temps de rétention, est connu pour chaque gaz selon le débit de la phase gaz et la nature de la phase stationnaire. Le temps que met un échantillon non-retenu par la colonne à la parcourir est appelé temps mort. Pour la branche RGD, de l'air synthétique (Air liquide alpha 2, sans hydrocarbures) est utilisé comme gaz vecteur avec un flux d'environ  $15 \text{ mL min}^{-1}$ . L'échantillon passe dans une première colonne (Unibeads 1s, 60-80 Mesh (30 1/4"));  $T = 106^\circ\text{C}$ ) et après 1.5 min, quand  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  ont élués, cette colonne est rincée en sens inverse avec un flux de  $22 \text{ mL min}^{-1}$ .  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  sont alors injectés dans la seconde colonne (Molecular Sieve 5Å, (30 1/4"));  $T = 106^\circ\text{C}$ ) puis après séparation complète sont détectés avec le RGD. Le détecteur de gaz réduit permet d'analyser tous les gaz qui réduisent l'oxyde de mercure  $\text{HgO}$  en vapeur de mercure  $\text{Hg}$  selon la réaction :



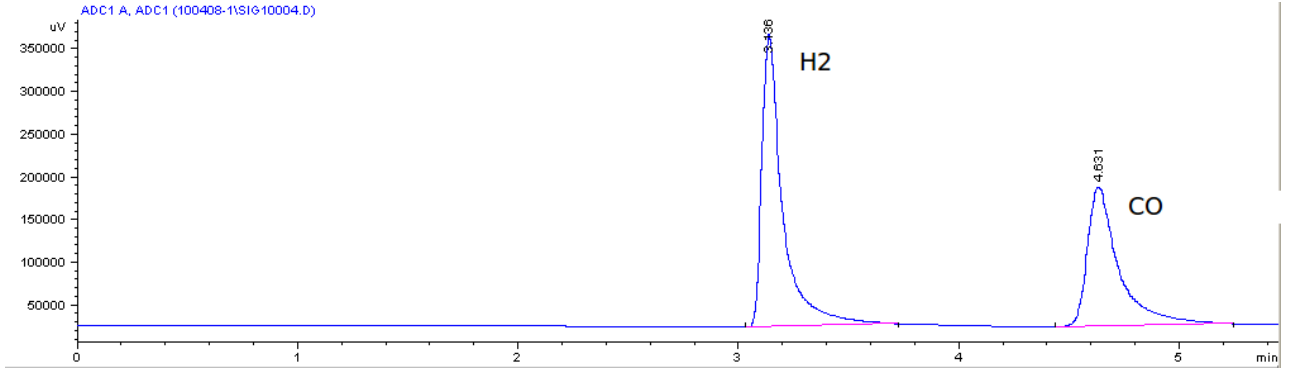
Ce qui s'écrit dans le cas de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  :



L'oxyde de mercure est sous la forme d'un lit chauffé à  $265^\circ\text{C}$ . La réaction se fait donc sur une interface gaz-solide ce qui entraînerait possiblement le phénomène de non-linéarité observé. La température du lit a été choisie comme le meilleur compromis afin d'optimiser le rendement des réactions qui nous intéressent et de minimiser celui des réactions parasites (dissociation thermique de l'oxyde de mercure notamment). Pour  $\text{CO}$ , la réaction est quasi complète alors que pour  $\text{H}_2$  le rendement est d'environ 15% (Schmidt et Seiler [1970] et documentation technique du PP1). C'est la quantité de mercure formée sous forme de vapeur qui est ensuite mesurée par absorption à 254 nm. Le chromatogramme obtenu (cf. Figure 1.2) présente deux signaux, le premier correspondant à  $\text{H}_2$  et le second à  $\text{CO}$ . L'aire et la hauteur des signaux sont proportionnelles à la concentration en gaz de l'échantillon. Bien que  $\text{H}_2$  ne réagisse que partiellement, la hauteur du signal peut tout de même être plus grande comme sur l'exemple tracé sur la Figure 1.2. En effet, on a en général plus de  $\text{H}_2$  que de  $\text{CO}$  dans nos échantillons. De plus, au-dessus de  $220^\circ\text{C}$ , d'autres réactions réduisent légèrement la réponse du lit d'oxyde de mercure. Ce système permet d'analyser un échantillon toutes les 5 à 6 minutes. À la fin de chaque méthode, chaque chromatogramme est analysé et enregistré automatiquement par le logiciel Chemstation d'Agilent Technologies.

## 1.4 Calcul des concentrations de $\text{H}_2$ et $\text{CO}$

Pour déterminer les concentrations de chacun des gaz des échantillons, il est nécessaire de connaître le coefficient de proportionnalité entre l'aire ou la hauteur du signal et la



**FIG. 1.2:** Exemple d'un chromatogramme typique.  $H_2$  élue au bout de 3.4 minutes et  $CO$  au bout de 4.6 minutes.

concentration recherchée. Pour cela, des bouteilles de gaz de concentrations connues sont régulièrement analysées. Une séquence typique se présente sous la forme suivante :

- Gaz de concentrations connues
- Gaz de contrôle
- Échantillons

Pour  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  et  $SF_6$ , on utilise deux bouteilles de gaz servant d'étalons de concentrations respectivement élevée et basse (Working High Standard (WHS) et Working Low Standard (WLS)). Pour  $H_2$ , une seule bouteille de gaz est utilisée (Working Special Standard (WSS)). Pour  $CO$ , les calculs ont été dans un premier temps effectués comme pour  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  et  $SF_6$ . Cependant, la non-linéarité importante du RGD nous a amené à utiliser la même méthode de calcul que pour  $H_2$  (cf. Annexe 2). La bouteille de gaz de contrôle (Target (TGT)) est commune aux six espèces. Le logiciel de calcul impose une mesure des gaz étalons au moins une fois toutes les 90 minutes. Il est donc possible d'effectuer jusqu'à 7 mesures par heure. À l'exception des séquences d'étalonnage, au moins 2 échantillons d'air ambiant sont analysés chaque heure. Pour  $H_2$  et  $CO$ , la hauteur des signaux étant plus reproductible que leur aire, le calcul est fait avec les hauteurs.

Le calcul des concentrations est effectué avec le logiciel TDGC (Traitement des données du GC) développé au laboratoire. La concentration  $C_{ech}$  en  $H_2$  ou  $CO$  de l'échantillon est calculé selon :

$$C_{ech} = C_{WSS} \frac{H_{ech}}{H_{WSS}^{int}} \quad (1.1)$$

avec  $C_{WSS}$ , la concentration du WSS,  $H_{ech}$  la hauteur du signal de l'échantillon et  $H_{WSS}^{int}$  la hauteur du signal pour le WSS interpolée linéairement entre la mesure précédent et la mesure suivant l'échantillon. Cette concentration doit ensuite être corrigée car le détecteur RGD est non-linéaire (cf section 1.7).

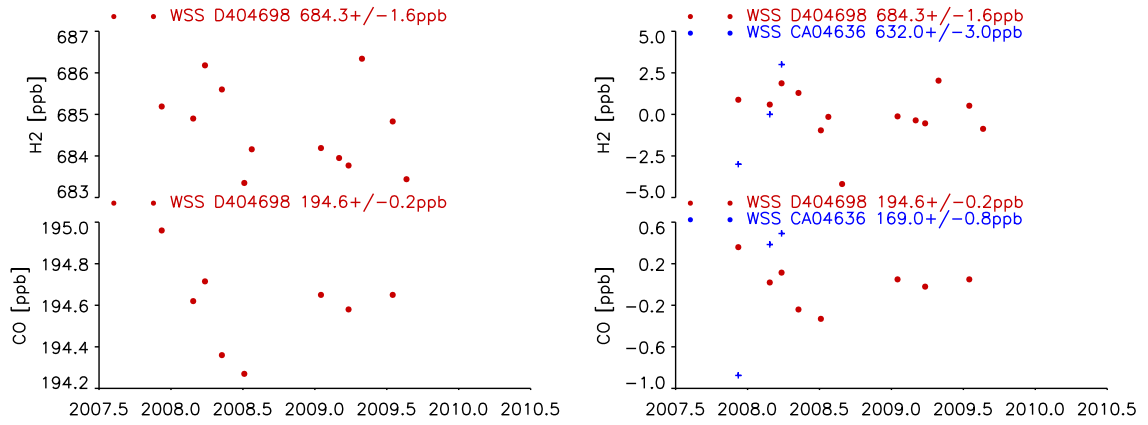
## 1.5 Stabilité de $H_2$ et $CO$ dans les bouteilles de gaz étalons

Comme précisé précédemment, les concentrations sont déterminées en utilisant un gaz étalon pour  $H_2$  et  $CO$ . Les bouteilles de gaz étalons sont remplies avec de l'air ayant une composition proche de celle observée dans la troposphère, ce qui diminue la différence d'effets de matrice pouvant exister entre les échantillons et les étalons ainsi que les possibles interférences dues à d'autres gaz traces présents dans les échantillons. Cependant, selon la matière de la bouteille, des effets dits de surface peuvent avoir lieu et entraîner une dérive

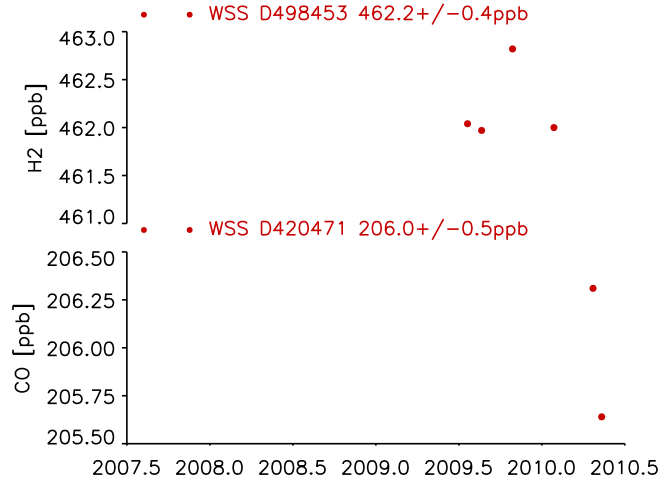
des concentrations des gaz. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , ce sont les bouteilles en aluminium qui sont les plus stables. Ce sont donc celles qui sont le plus souvent utilisées. Dans le cas de  $\text{H}_2$ , les expériences menées au Max-Planck Institut für Biogeochemie (MPI-BGC) ont montré que les bouteilles en aluminium présentent moins de stabilité que celles en acier [Jordan, 2007]. Dans le cadre du projet EUROHYDROS, il a donc été recommandé d'utiliser des bouteilles en acier inoxydable. L'échelle que nous utilisons est composée de onze bouteilles en acier (cf. Annexe 3, Tableau A.3). Trois d'entre elles sont électropolies ce qui assure la plus grande stabilité. Les huit autres sont simplement en acier mais présentent également une bonne stabilité. Les étalons utilisés quotidiennement (WSS, WH, WL) sont en aluminium. L'étalonnage régulier du WSS est donc très important pour détecter toute dérive. Les deux premiers WSS étaient des bouteilles Luxfer 28 L et ont présenté une dérive tout au long de leur vie. Les WSS utilisés actuellement à Gif-sur-Yvette et à Trainou sont des Luxfer 40 L qui pour l'instant sont stables (cf. Annexe 3 Tableau A.3).

## 1.6 Étalonnage

Les concentrations des étalons sont proches de celles mesurées typiquement dans les échantillons afin de diminuer les corrections de non-linéarité. Les étalons utilisés quotidiennement (WSS, WHS, WLS) sont eux-mêmes étalonnés au moins une fois par trimestre contre une échelle dite primaire (cf. Annexe 3 Tableau A.3). Pour  $\text{CO}$ , cette échelle est sous la responsabilité du ESRL/NOAA et les six étalons fournis couvrent une gamme de 50 à 600 ppb [Novelli et collab., 1991]. Pour  $\text{H}_2$ , l'échelle a été développée au MPI-BGC en accord avec le groupe d'experts de la WMO et les 11 étalons fournis ont des concentrations comprises entre 200 et 1000 ppb (Jordan [2007], A. Jordan, personal communication [2009]). Les étalonnages réguliers permettent de détecter des dérives dans l'échelle secondaire et de garantir la continuité lors du changement d'un gaz étalon à un autre. Pour éviter au maximum les effets de non-linéarité, le WSS est étalonné linéairement en utilisant les deux standards qui l'encadrent le mieux. À Gif-sur-Yvette,  $[\text{H}_2]$  est étalonné en utilisant H01 et H05 et  $[\text{CO}]$  l'est avec H01 et H03. Depuis le début des mesures en juin 2006, trois différents WSS ont été utilisés ainsi que 4 différents TGT (cf. Annexe 3, Tableau A.4). La Figure 1.3 présente l'évolution du dernier WSS pour  $[\text{H}_2]$  et  $[\text{CO}]$  étalonné par les bouteilles étalons de notre échelle primaire. La reproductibilité obtenue, inférieure à 0.25% (c.a.d. 1.6 et 0.2 ppb respectivement) montre que pour les deux gaz, le standard présente une grande stabilité. La bouteille précédente a pu aussi être mesurée trois fois contre l'échelle primaire. Comme le montre la Figure 1.3, cette bouteille, en fin de vie tout au moins, a montré une dérive importante de  $1.8 \text{ ppb mois}^{-1}$  pour  $[\text{H}_2]$  et une moins marquée de  $0.4 \text{ ppb mois}^{-1}$  pour  $[\text{CO}]$ . À Trainou, les mêmes WSS et TH2 (Target) sont utilisés depuis Octobre 2008. Le WSS est étalonné avec les bouteilles SC-H02 et SC-H03 pour  $\text{H}_2$ . Le Target est utilisé comme standard pour le  $\text{CO}$ , car la concentration du WSS (environ 50 ppb) est trop faible. Il est étalonné avec les bouteilles CA07429 et H01. L'évolution de la concentration du WSS et du TH2 est tracée Figure 1.4. Pour  $[\text{H}_2]$ , la bouteille présente une bonne stabilité pour toute la période de mesure (9 mois) et une reproductibilité inférieure à 0.1% (0.4 ppb). Pour  $[\text{CO}]$ , la bouteille n'a été étalonnée que deux fois en trois mois. Pendant cette période, elle a montré une reproductibilité inférieure à 0.25% (0.5 ppb).



**FIG. 1.3:** À gauche, évolution de la concentration du WSS D404698 pour H<sub>2</sub> et CO à Gif-sur-Yvette. À droite, évolution de la concentration des WSS D404698 (en rouge) et CA04636 (en bleu) pour H<sub>2</sub> et CO à Gif-sur-Yvette. En ordonnée est tracée la concentration à chaque étalonnage moins la valeur moyenne de l'ensemble des étalonnages.



**FIG. 1.4:** Évolution de la concentration des WSS D498453 pour H<sub>2</sub> et D420471 pour CO à Trainou.

## 1.7 Non-linéarité du détecteur H<sub>2</sub>/CO

Comme je l'ai souligné plus haut, le détecteur à réduction de gaz est un détecteur non-linéaire. Il est donc important pour caractériser complètement l'appareil et pour obtenir des mesures correctes de quantifier cet écart par rapport à la linéarité.

### Description du dispositif

La courbe de non-linéarité du détecteur est déterminée soit en procédant par dilution soit en utilisant les étalons primaires. Pour H<sub>2</sub>, la première méthode a été utilisée jusqu'en mai 2009, date à laquelle notre échelle de trois standards a été complétée par huit nouvelles bouteilles de gaz préparées et étalonnées au MPI-BGC. Ensuite, la deuxième méthode, plus fiable, a été préférée. Dans le cas de CO, il n'y avait pas de bouteille assez concentrée pour procéder à des dilutions, la non-linéarité a donc été évaluée en utilisant les étalons de la NOAA et deux des trois premiers standards du MPI-BGC. Les huit nouvelles bouteilles se sont révélées instables pour le CO et ne peuvent donc être utilisées.

Dans le cas de la dilution, une bouteille de gaz de concentration élevée en H<sub>2</sub> est diluée

par une bouteille d'air synthétique contenant seulement du  $\text{CO}_2$  et de l'azote. Le détecteur FID utilisé pour le  $\text{CH}_4$  étant un détecteur linéaire, la mesure de  $\text{CH}_4$  est utilisée pour déterminer le facteur de dilution à chaque mesure. Le débit sortant de chaque bouteille est contrôlé par un débitmètre auquel est connecté un clapet anti-retour pour éviter toute contamination d'une bouteille par l'autre. Les deux bouteilles sont ensuite reliées par un T. Entre celui-ci et le GC est placée une vanne trois voies qui permet de rincer la ligne avec chaque nouveau mélange. Malgré ce dispositif, un effet d'hystérésis entre la dilution et la concentration du gaz a été observé menant à des résultats non-probants.

La seconde méthode consiste simplement à mesurer les onze standards pour  $\text{H}_2$  et les cinq standards pour CO contre le WSS (cf. Annexe 3). On compare ensuite la concentration mesurée à celle prescrite par le MPI-BGC ou la NOAA. Pour des raisons de logistique, à Trainou, seulement 4 bouteilles sont utilisées (elles sont indiquées par \* pour  $\text{H}_2$  et \*\* pour CO).

## Résultats

La non-linéarité pour  $\text{H}_2$  et CO est mieux approchée par un polynôme du troisième degré (cf. Figure 1.5). Le test est effectué régulièrement, au moins une fois par trimestre afin de vérifier que la non-linéarité ne varie pas au cours du temps, de pouvoir corriger les données par tranche de temps si nécessaire et de prendre en compte un changement de standard. L'étude de non-linéarité est effectuée régulièrement depuis février 2008. Cela implique qu'à Gif-sur-Yvette, pendant un an et demi, il n'y a pas eu de suivi. Pendant cette période, il y a notamment eu un changement de WSS. Cependant, les concentrations des deux bouteilles étaient proches (610 et 623 ppb). De plus, les différentes équations établies par la suite sont similaires au cours du temps comme le montre la Figure 1.5. Sur cette figure, la non-linéarité du détecteur pour  $\text{H}_2$  est tracée pour Gif-sur-Yvette et pour Trainou. L'allure générale est identique mais la non-linéarité est plus forte à Trainou qu'à Gif-sur-Yvette. Cela s'explique notamment par la spécificité de chaque détecteur mais aussi par la différence de concentration de plus de 200 ppb des WSS. De plus à Trainou, on observe une diminution de la non-linéarité pour les fortes concentrations. Nous avons donc envoyé au MPI-BGC les trois bouteilles ayant les plus fortes concentrations en  $\text{H}_2$  pour réétalonnage afin de vérifier qu'elles ne présentaient pas de dérive. Les mesures effectuées en juin 2010 montrent que les bouteilles sont restées stables. Il y a donc eu à Trainou un changement de non-linéarité d'environ 4 ppb  $\text{mois}^{-1}$  entre août 2009 et janvier 2010.

La stratégie en cours consiste à appliquer la même correction à toutes les données à l'exception de quelques mois (août à octobre 2008) pour le site de Gif-sur-Yvette pendant lesquels suite à une absence prolongée de gaz vecteur, la non-linéarité du système a fortement augmenté avant de revenir progressivement à ses valeurs antérieures. L'équation utilisée est la suivante :

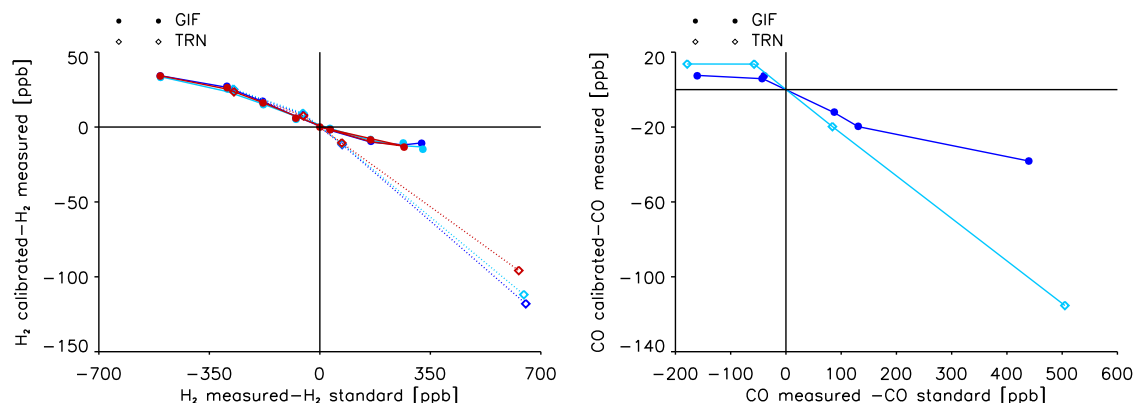
$$y_{corr} = \alpha + \beta * (y - y_{std}) + \gamma * (y - y_{std})^2 + \delta * (y - y_{std})^3 + y \quad (1.2)$$

avec  $y$ , la concentration de l'échantillon et  $y_{std}$  la concentration du WSS. Les coefficients selon les sites et l'espèce sont présentés dans le tableau 1.1.

Une manière de contrôler l'acuité de la correction est d'observer l'évolution des concentrations des bouteilles de contrôle (TGT) au cours du temps ainsi que d'utiliser les études de comparaison entre différents laboratoires et/ou appareils de mesure.

**TAB. 1.1:** Coefficients de l'équation de non-linéarité pour  $H_2$  et  $CO$  à Gif-sur-Yvette et Trainou.

-	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
$H_2$ Gif-sur-Yvette	1.6	-0.08	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$H_2$ Trainou	0.6	-0.16	-0.0002	$2.5 \cdot 10^{-7}$
$CO$ Gif-sur-Yvette	3	0.6	-0.001	$10^{-6}$
$CO$ Trainou	0.5	-0.16	-0.0002	$2 \cdot 10^{-7}$

**FIG. 1.5:** Courbes de non-linéarité pour  $H_2$  (à gauche) et  $CO$  (à droite) à Gif-sur-Yvette et Trainou. Sur l'axe des ordonnées est tracée la concentration prescrite des étalons de l'échelle primaire moins celle mesurée. La différence entre les valeurs mesurées et la concentration du standard WSS est tracée en abscisse.

## 1.8 Reproductibilité

Pour attester de la qualité des mesures effectuées avec le système Multi-GC+PP1, trois niveaux différents de qualité sont à prendre en compte : la reproductibilité interne des mesures, le rattachement à une échelle internationale et la stabilité à long terme du système dans son ensemble. La reproductibilité interne de la mesure peut être quantifiée en évaluant la stabilité à court terme des bouteilles de gaz de contrôle (TGT) ou en évaluant la reproductibilité de la double mesure pour chaque flacon. La reproductibilité à long-terme peut être évaluée à l'aide de l'étude de l'évolution des TGT. Enfin, le rattachement à une échelle internationale est effectué grâce aux étalonnages réguliers des standards et de l'échelle primaire du laboratoire ainsi qu'avec les programmes de comparaison entre laboratoires internationaux utilisant la même échelle notamment, dans le cas de  $H_2$ , le MPI-BGC.

### Stabilité des bouteilles de gaz de contrôle

La Figure 1.6 présente l'évolution des différents TGT mesurés pour  $H_2$  et  $CO$  à Gif-sur-Yvette et à Trainou. À Gif-sur-Yvette, depuis juin 2006, quatre bouteilles différentes en aluminium ont été utilisées en plus du target de l'échelle primaire de la NOAA. À Trainou, la même bouteille est utilisée depuis fin septembre 2008. La durée de vie d'une bouteille est d'environ quatre ans. Cela permet donc de détecter et de quantifier les dérives dans le système ou dans l'échelle. À Gif-sur-Yvette, avant avril 2008, les TGT étaient des

bouteilles de gaz qui étaient déjà présentes au laboratoire et avaient déjà été analysées, ce qui explique leur temps de vie court. Depuis avril 2008, une bouteille a été spécialement remplie à cet effet et devrait donc couvrir une période de temps beaucoup plus longue. À Gif-sur-Yvette comme à Trainou, la reproductibilité à court terme (quelques jours) de chaque cylindre est inférieure à 0.2 % pour  $H_2$  and 0.5 % pour CO (ce qui représente 1 ppb pour 530 de  $H_2$  et 1 ppb pour 200 de CO). À long terme, pour les TGT de Gif-sur-Yvette, la reproductibilité est inférieure à 0.5 % pour  $H_2$  et 0.75 % pour CO (ce qui représente 2.7 ppb pour 530 de  $H_2$  et 1.5 ppb pour 200 de CO). Le dernier TGT présente une reproductibilité inférieure à 0.4 % et 0.5 % respectivement. En rouge est tracé le target de l'échelle primaire fournie par la NOAA. Il n'est mesuré que ponctuellement mais au moins une fois pour chaque WSS. L'absence de dérive et la reproductibilité inférieure à 0.5% nous conforte dans l'utilisation d'une correction unique pour toutes les données. Par contre, à Trainou, une dérive importante d'environ 4 ppb mois<sup>-1</sup>, qui correspond au changement de non-linéarité observée, est visible pour  $H_2$  pour le target. En bleu foncé sont tracées les mesures de  $[H_2]$  et  $[CO]$  d'une bouteille de comparaison qui est régulièrement mesurée. L'absence de dérive et la reproductibilité inférieure à 0.4% pour cette bouteille semble indiquer que le changement de non-linéarité reste limité aux fortes concentrations. Le choix de n'appliquer pour l'instant qu'une seule correction peut donc être justifié par le fait que les concentrations habituellement mesurées sont inférieures à 600 ppb. Dans le cas de CO, on observe pour les deux bouteilles une tendance positive mais peu significative puisqu'elle est du même ordre de grandeur que la reproductibilité. À partir de janvier 2010, la dérive semble plus faible pour les deux gaz, ce qui pourrait signifier que la non-linéarité du détecteur s'est stabilisée.

### Stabilité des flacons

La mesure d'un flacon target (Flask Target (FTR)) est complémentaire de celle du TGT et permet de plus de détecter des problèmes dans le système d'échantillonnage des flacons en comparant l'écart-type entre deux injections et la stabilité de la concentration dans le flacon. Ce flacon est rempli avec de l'air provenant d'une bouteille de gaz de concentration connue. Sur la Figure 1.7, le même cylindre a été utilisé pour remplir les flacons de juin 2006 à mai 2009.  $H_2$  présente deux paliers qui ne se retrouvent pas dans la mesure des TGT. Cela peut s'expliquer par une influence de la concentration du WSS (autour de 610 ppb contre 698 ppb actuellement) dans la non-linéarité qui serait plus visible pour le FTR compte-tenu de sa concentration (environ 790 ppb) plus élevée que les trois premiers TGT.

L'incertitude inhérente au système d'analyse peut être également évaluée en utilisant les flacons échantillons qui sont mesurés deux fois. Ces flacons sont de plus prélevés par paire et la différence entre la mesure de ces paires permet de détecter des problèmes dans le système de prélèvement des flacons. La Figure 1.8 présente la reproductibilité pour chaque flacon et chaque paire sur l'ensemble des sites mesurant des concentrations dites de fond depuis le début des mesures pour  $H_2$  et CO. Les valeurs obtenues pour un même flacon, c'est-à-dire l'incertitude interne au système est similaire à la reproductibilité à court terme du TGT, 0.3 et 0.4 % pour  $H_2$  et CO respectivement. L'erreur sur les paires qui comprend à la fois l'erreur d'analyse et l'erreur de prélèvement est, comme attendu, plus élevée mais dans le cas de  $H_2$  reste inférieure à 0.4 % alors que pour le CO, cette erreur atteint 1.9 %. Il semblerait donc que le CO présente une sensibilité accrue aux conditions de prélèvement par rapport à  $H_2$ . Pour une concentration moyenne de 530 ppb pour  $H_2$  et de 200 ppb pour CO, on a donc une erreur moyenne maximum de 2.1 ppb

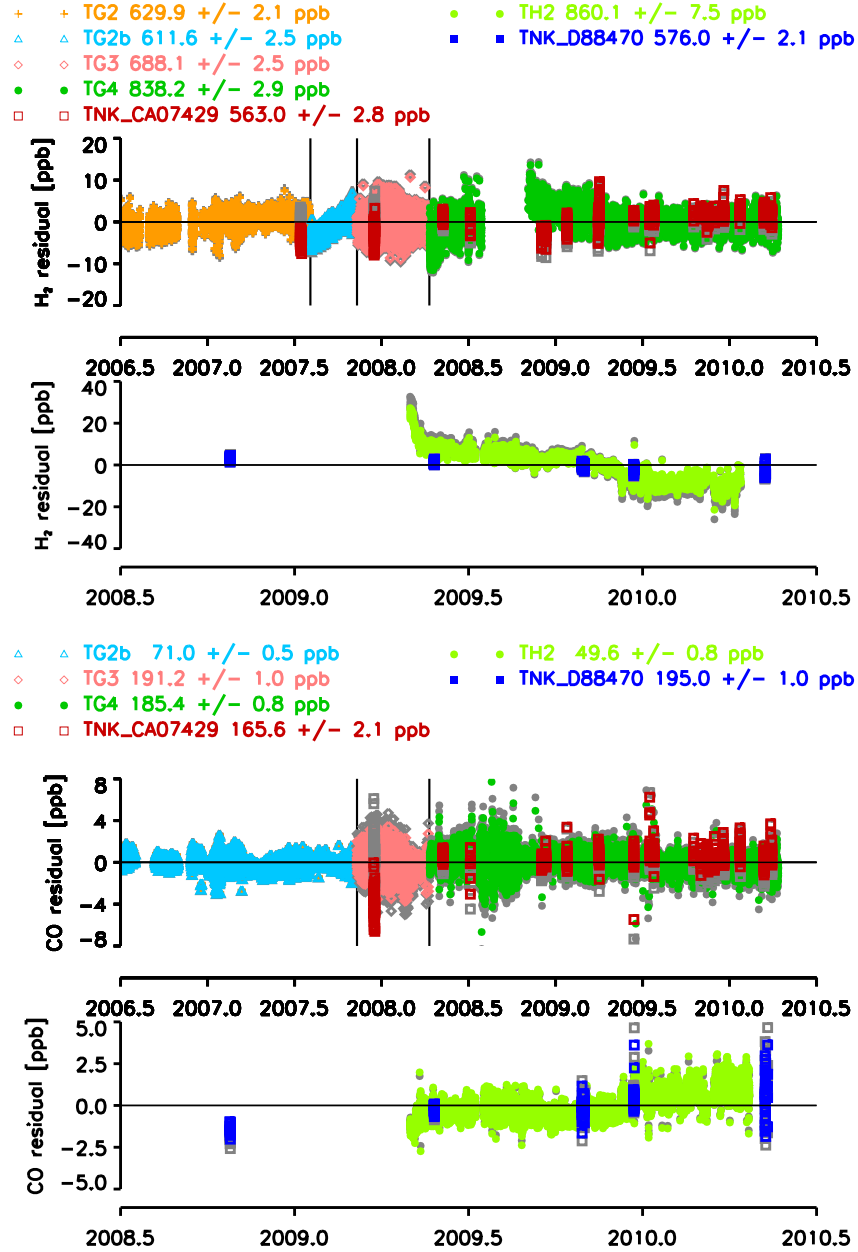
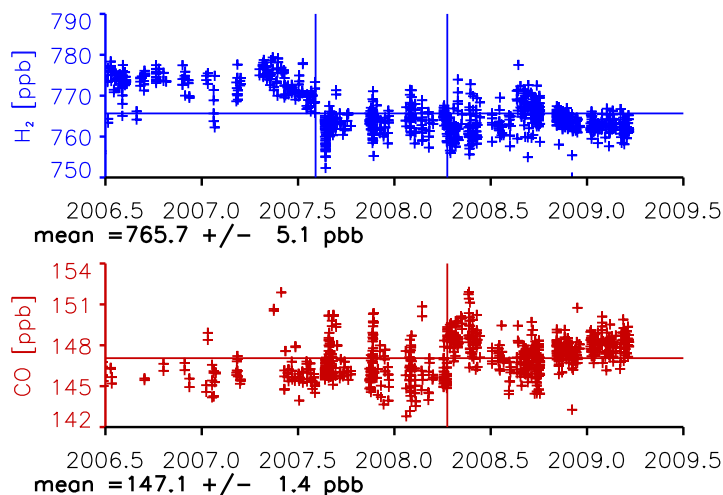


FIG. 1.6: Reproductibilité à long terme des TGT pour  $[H_2]$  (en haut) et  $[CO]$  (en bas). Les données de Trainou sont représentées en dessous des données de Gif-sur-Yvette. La différence entre les mesures et les valeurs moyennes est tracée en fonction du temps. Les différentes couleurs représentent les différents TGT utilisés. Les points gris représentent les données non corrigées pour la non-linéarité. Les lignes verticales correspondent aux changements de standards.

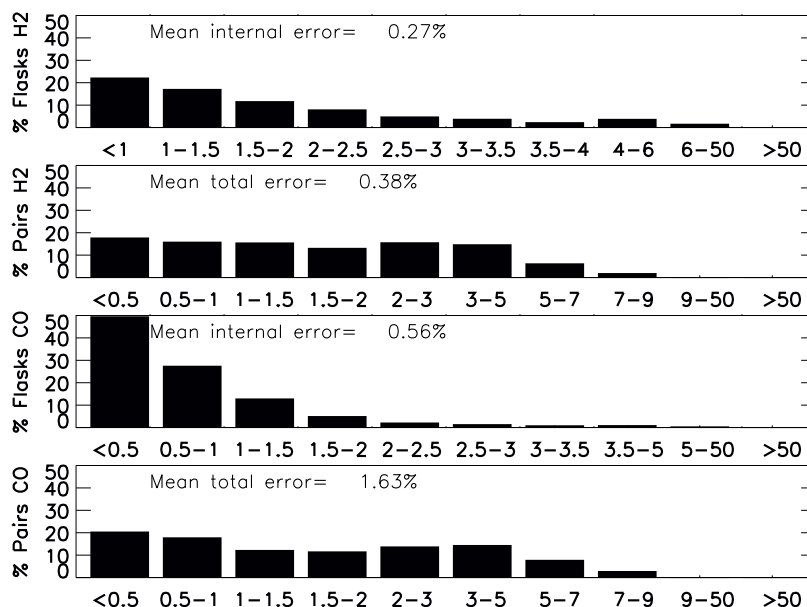
et 3.8 ppb respectivement. On peut donc recommander de considérer comme mauvaises les paires de flacons dont les concentrations présentent une différence de plus de 4 ppb pour  $H_2$  et de plus de 8 ppb pour CO. Pour un même flacon, la sélection peut être plus sévère et on peut considérer comme mauvais les flacons avec une différence entre les deux mesures de plus de 3 ppb pour  $H_2$  et CO.

Un autre facteur susceptible d'affecter la valeur de la mesure est le temps de stockage. En effet, il est connu que pour le CO, les joints des flacons ne sont pas totalement





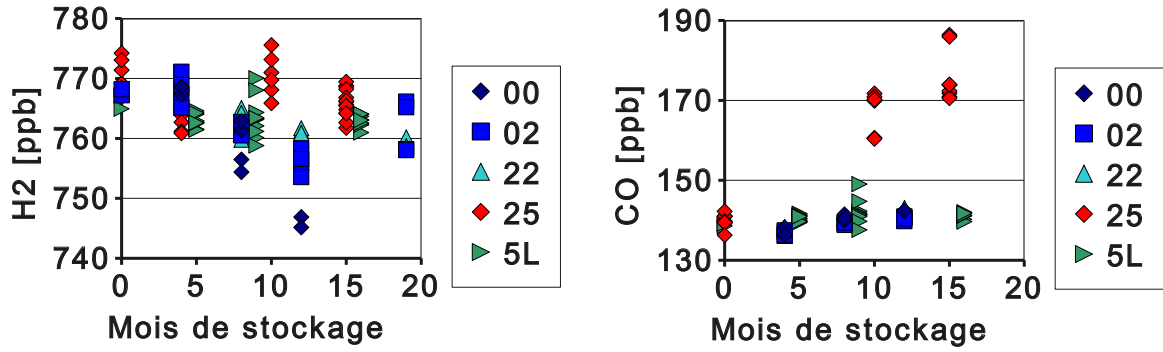
**FIG. 1.7:** Évolution de la concentration en  $H_2$  (en haut) et CO (en bas) pour le FTR. Les lignes verticales correspondent aux changements de standards.



**FIG. 1.8:** Écart-type pour chaque flacon et chaque paire représentatif de l'erreur d'analyse et de mesure pour les sites mesurant des concentrations dites de fond. En haut, pour  $[H_2]$ , en bas, pour  $[CO]$ . L'axe des y représente le % de flacons et l'axe des x la différence entre les mesures. Le % affiché correspond à la différence moyenne divisée par la concentration moyenne des échantillons.

imperméables, ce qui entraîne un changement de concentration au cours du temps. Les différents types de flacons ont été testés au laboratoire et les résultats sont présentés sur la Figure 1.9. La nature et le nombre de chaque type de flacons analysés sont détaillés en Annexe 4.

Pour  $H_2$ , il n'y a pas de dérive significative au cours du temps dans la majorité des cas. Seuls les flacons 00 présentent une dérive de  $-2.8 \text{ ppb mois}^{-1}$ . Pour CO, les flacons sont également stables sauf les flacons 25 à joints toriques qui sont à présent les flacons les plus



**FIG. 1.9:** Évolution de la concentration en  $H_2$  (à gauche) et  $CO$  (à droite) en fonction du temps de stockage. Les flacons de type 00, 02 et 22 sont des flacons de 2 L avec différents embouts et joints. Les flacons 25 sont des flacons de 1 L avec joint torique en téflon et les 5L sont des flacons de 5 L avec joint torique en téflon.

utilisés et qui présentent une dérive de  $2.5 \text{ ppb mois}^{-1}$ . Dans le cas de  $H_2$ , l'utilisation généralisée des flacons 25 est une amélioration par rapport à l'utilisation notamment des flacons de 2 L. Cependant,  $CO$  étant apparemment très sensible au temps de stockage dans les premiers, il faudrait utiliser d'autres types de flacons. Pour les sites tels que l'Ile d'Amsterdam où les flacons sont mesurés avec un délai de six mois minimum compte-tenu du transport, on peut choisir les 02 qui sont également stables pour  $H_2$ . Il est également important d'analyser les flacons de ces sites lointains en priorité. Dans tous les cas, on peut appliquer une correction selon le temps de stockage et la dérive observée.

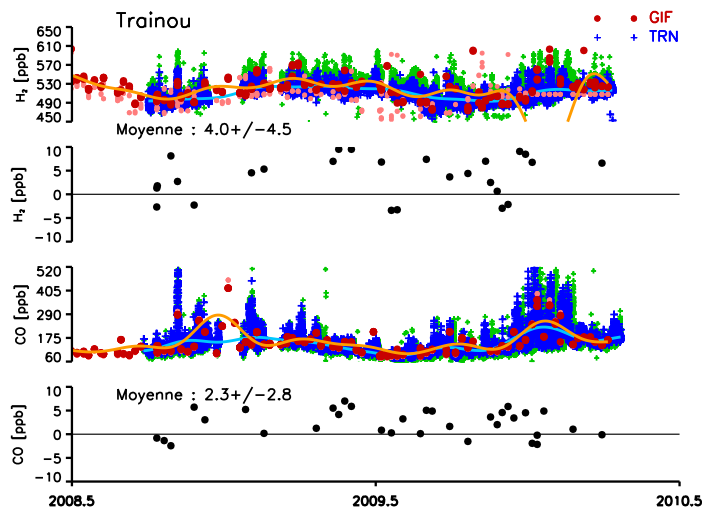
## 1.9 Comparaison des mesures de $[H_2]$ et $[CO]$

### Comparaison Gif-sur-Yvette/Trainou

Les deux PP1 utilisés à Gif-sur-Yvette et à Trainou, bien que de principe identique, n'ont pas exactement la même réponse notamment en terme de non-linéarité. La comparaison des flacons prélevés à Trainou et analysés à Gif-sur-Yvette avec l'air ambiant à Trainou ainsi que la comparaison de bouteilles de gaz régulièrement échangées permet notamment de vérifier la robustesse de la correction des données en terme de non-linéarité.

Sur la Figure 1.10, les flacons prélevés à Trainou et analysés à Gif-sur-Yvette ainsi que l'air mesuré à Trainou pour le même niveau (180 m) sont tracés pour  $H_2$  et  $CO$ . Sans correction (données vertes et roses), on constate qu'il y a désaccord. Après correction, par contre, les points représentant les flacons se trouvent en moyenne superposés aux données continues. Sous chaque série temporelle, j'ai tracé la différence entre la mesure flacon et la moyenne des mesures continues dans un rayon d'une heure autour de la mesure flacon. Pour  $H_2$ , la différence observée est d'environ 4 ppb. Pour  $CO$ , la différence est plus faible de l'ordre de 2 ppb.

Quatre des huit bouteilles étalons de  $H_2$  sont régulièrement mesurées à Trainou : SC-01, SC-02, SC-03 et SC-08. Les quatre bouteilles choisies permettent de couvrir toute la gamme de concentration et d'avoir un encadrement du WSS. Ces bouteilles nous permettent également de comparer les corrections à Gif-sur-Yvette et à Trainou comme le montre la Figure 1.11. Pour  $H_2$  et  $CO$ , la double correction apporte manifestement un gain de précision. La différence est d'environ 1 à 2 ppb pour  $H_2$  et  $CO$  pour les concentrations



**FIG. 1.10:**  $[H_2]$  (en haut) et  $[CO]$  (en bas) pour le niveau TR3 (180m) de la tour de Trainou. Les croix représentent les données continues et les cercles pleins les prélèvements de flacons analysés à Gif-sur-Yvette. Les données non-corrigées sont en vert pour les données continues et en rose pour les flacons. Sous chaque série temporelle est tracée la différence entre la mesure flacon et les mesures continues une heure avant et après la mesure flacon.

dans la gamme atmosphérique. Par contre, pour les fortes concentrations, la correction n'est pas entièrement satisfaisante et on observe une différence de 5 et 7 ppb pour  $H_2$  et CO respectivement. Dans le cas de CO, la dérive des bouteilles est nettement visible à Gif-sur-Yvette comme à Trainou. Enfin, par rapport à la comparaison flacon/continu, cette comparaison de bouteilles semble plus fiable notamment parce que, dans ce cas, il n'y a pas de variabilité temporelle comme pour la mesure de l'air ambiant.

### Comparaison entre les laboratoires

Une autre manière de contrôler la validité des mesures est la comparaison avec le laboratoire de référence. Plus généralement, la comparaison entre laboratoires est très utile lorsqu'on veut utiliser les données de plusieurs laboratoires en même temps comme pour le projet EUROHYDROS par exemple. Le LSCE prend part à plusieurs exercices de comparaison dans le cadre de divers programmes de recherche. Les laboratoires de référence sont le MPI-BGC et la NOAA pour les résultats présentés dans la suite.

Dans le cadre du projet EUROHYDROS, quatre bouteilles de gaz dits 'Round Robin' ont circulé entre les différents partenaires (cf. Figure 1.12). La gamme de concentration pour  $H_2$  va de 490 à 650 ppb ce qui en fait la plus large des divers programmes de comparaison. Sans correction, la différence entre les valeurs de référence et les valeurs mesurées varie entre -1 et -13 ppb. Après correction, l'écart maximum est de 8 ppb. La correction appliquée est une amélioration mais elle est a priori trop importante surtout pour les concentrations inférieures à 600 ppb. Cependant, ces bouteilles n'ont été analysées qu'une seule fois.

Au contraire, les flacons "Sausage" et "Grapefruit" qui faisaient partie du programme CarboEurope et à présent d'IMECC sont échangés régulièrement entre les laboratoires.

La Figure 1.13 représente la différence entre les mesures du MPI-BGC et celles du LSCE pour les flacons "Sausage" et "Grapefruit". On constate que cette différence est inférieure à 2 ppb c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la mesure.

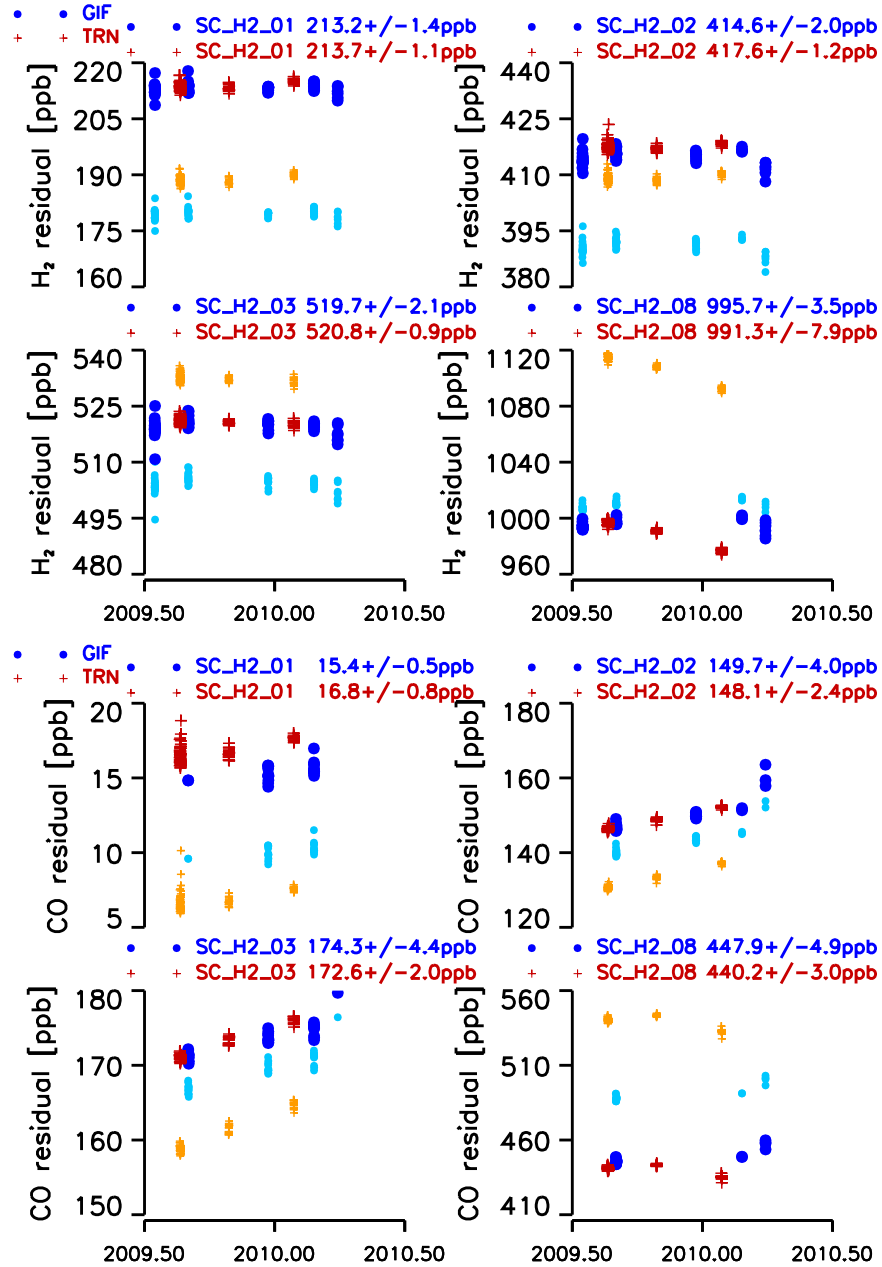
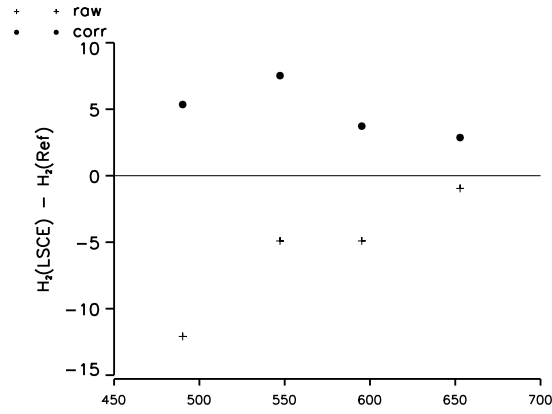
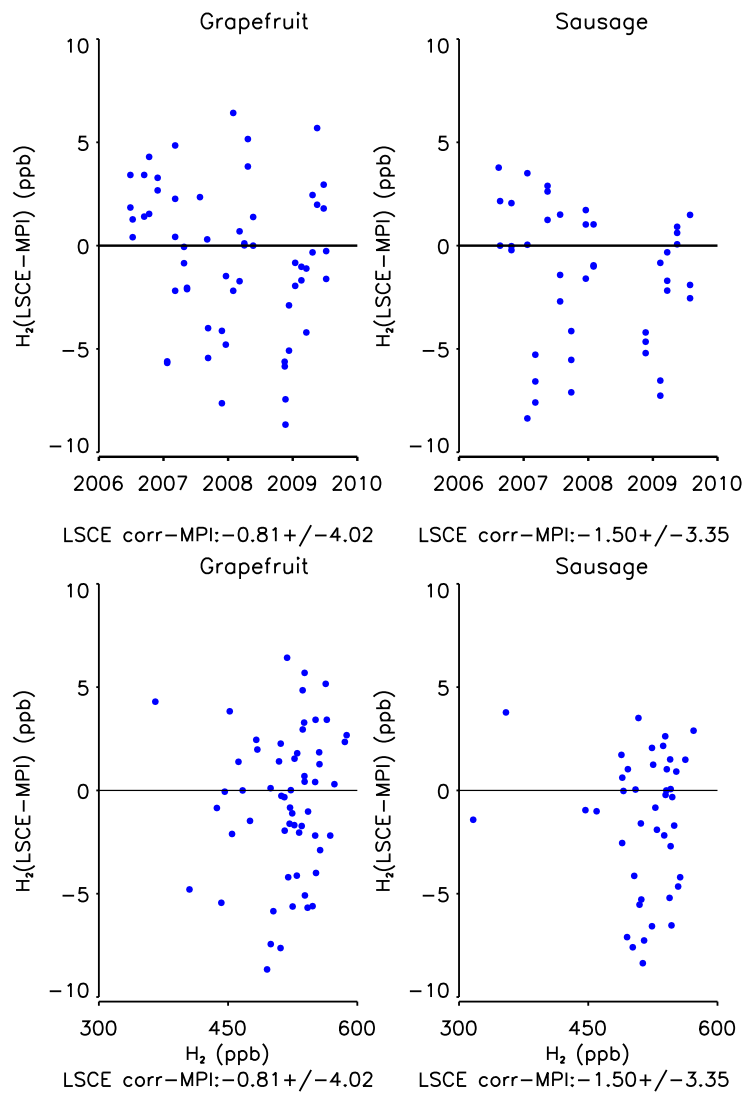


FIG. 1.11:  $[H_2]$  (en haut) et  $[CO]$  (en bas) mesurées pour quatre des bouteilles étalons du MPI-BGC. Les données non-corrigées apparaissent en bleu ciel pour Gif-sur-Yvette et en orange pour Trainou, les valeurs corrigées en bleu foncé pour Gif-sur-Yvette et en rouge pour Trainou.

Enfin, on peut établir des comparaisons entre des mesures effectuées au même endroit par des laboratoires différents. C'est le cas du super site Alert en Alaska (cf. Figure 1.14) avec entre autres le LSCE, le MPI-BGC et l'Université d'Heidelberg (UHEI-IUP) mais également de Mace Head en Irlande pour le LSCE et l'Université de Bristol (UOB) comme le montre la Figure 1.14. À Alert, les mesures LSCE ont commencé en mai 2007. On constate un bon accord entre les trois laboratoires après correction de la non-linéarité autant en terme d'amplitude et de phase que de valeur moyenne. À Mace Head, les prélèvements de flacons ont commencé en février 2004 mais les premières mesures de  $H_2$  remontent à mars 2006. Comme on peut s'y attendre, Mace Head étant un site plus exposé

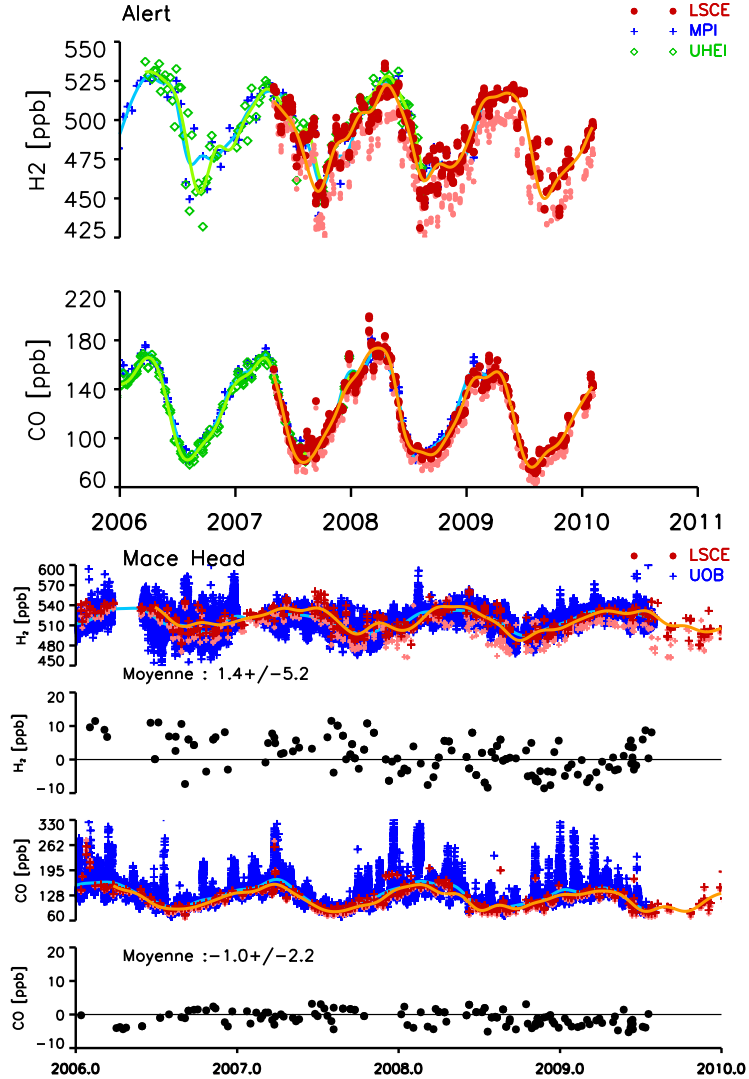


**FIG. 1.12:** *Mesure des Round Robin : Différence entre le MPI et le LSCE pour la mesure de  $[H_2]$  entre 490 et 650 ppb*



**FIG. 1.13:** *Mesure des “Grapefruit” (à gauche) et “Sausage” (à droite). La différence de concentration entre le MPI-BGC et le LSCE est tracée en fonction du temps (en haut) et de la concentration de référence (en bas).*

à la pollution urbaine qu'Alert, le signal continu mesuré par l'UOB est plus bruité avec la présence de pics de concentration. Les prélèvements de flacons sont eux effectués de préférence en condition océanique. C'est pourquoi le signal obtenu correspond à la ligne de base des mesures continues. On constate un bon accord entre les deux laboratoires après correction de la non-linéarité. Sous chaque série de données est tracée la différence entre les flacons du LSCE et la moyenne des mesures de l'UOB effectuées dans l'heure autour du prélèvement. Comme pour les "Sausage" et les "Grapefruit", on constate une différence d'environ 1 ppb en moyenne pour  $H_2$  et  $CO$ .



**FIG. 1.14:** En haut,  $[H_2]$  et  $[CO]$  mesurées à Alert par le MPI-BGC, l'UHEI-IUP et le LSCE. En bas,  $[H_2]$  et  $[CO]$  mesurées à Mace Head par l'UOB et le LSCE. En-dessous des séries temporelles est tracée la différence entre les flacons et les mesures continues au même moment.

## 1.10 Conclusion sur la qualité des mesures

Durant mon stage de master et pendant ma thèse, j'ai couplé avec succès un chromatographe en phase gazeuse mesurant  $[H_2]$  et  $[CO]$  à un système déjà existant mesurant  $[CO_2]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[N_2O]$  et  $[SF_6]$ . Ce système a été installé au laboratoire central de Gif-sur-Yvette

ainsi que sur la tour de Trainou. Les tests réguliers d'étalonnage et de non-linéarité ont montré que les bouteilles étalons utilisées étaient en majorité stables au cours du temps et quand cela n'a pas été le cas, ces tests ont permis de quantifier le problème. La non-linéarité bien que différente pour les deux appareils s'est également montrée stable au cours du temps dans la gamme de concentrations typique de la troposphère (400 - 700 ppb). Des tests de stabilité des flacons ont été également menés. Si la plupart des types de flacons sont stables, il faut néanmoins appliquer une correction de  $2.8 \text{ ppb mois}^{-1}$  pour  $\text{H}_2$  dans les flacons de type 00 et de  $-2.5 \text{ ppb mois}^{-1}$  pour CO dans les flacons de type 25. Les différents exercices de comparaison entre les deux appareils et entre laboratoires soit avec des échanges d'échantillons soit par l'installation de sites de prélèvement commun permettent entre autres de vérifier la stabilité de notre échelle. L'analyse des flacons "Sausage" et "Grapefruit" depuis 2006 une fois corrigée pour la non-linéarité de l'appareil présente une très bonne adéquation (moins de 2 ppb de différence) avec les valeurs mesurées par le laboratoire de référence (MPI-BGC). À Alert et Mace Head, pour  $\text{H}_2$  comme pour le CO (échelle de la NOAA), la comparaison est satisfaisante : l'amplitude, la phase et la valeur moyenne des séries concordent entre elles.

On peut donc conclure que les données produites par les deux chromatographes après contrôle et correction sont de bonne qualité. Il reste essentiel de continuer les exercices d'étalonnage, de non-linéarité et de comparaison pour assurer la pérennité de la qualité des mesures. En effet, ces mesures doivent pouvoir être utilisées aussi bien avec les modèles aux incertitudes relativement importantes qu'avec des modèles aussi précis que ces mesures.

## 2 Systèmes de mesure de la concentration du radon-222

La concentration du radon-222 est mesurée avec des instruments utilisant deux méthodes différentes dans le réseau RAMCES : la méthode du dépôt actif et la méthode du double filtre. À Gif-sur-Yvette, elle est mesurée par la première méthode depuis 2002. J'ai quantifié le déséquilibre radioactif inhérent à cette méthode en comparant cet appareil à celui utilisant la méthode à double filtre pendant 18 mois. Ce second appareil est installé depuis mai 2009 à Trainou et mesure la concentration du radon-222 à 180 m. Enfin, un appareil prêté par l'UHEI-IUP utilisant la méthode du dépôt actif a été installé en avril 2010 à Trainou à 50 m.

Comme pour  $H_2$  et  $CO$ , des étalonnages réguliers ainsi que l'évaluation du bruit de fond des appareils permet de garantir la qualité des données.

Le radon-222 ( $^{222}Rn$ ) est un descendant radioactif de l'uranium-238 et du thorium-232. Lors de la désintégration du radium, le radon-222 est émis par les sols et est donc plus abondant au-dessus des continents que des océans. C'est un gaz noble, inerte chimiquement, dont la mobilité dépend uniquement de procédés physiques tels que la diffusion, l'adsorption et l'advection. Son taux d'exhalation dépend donc du type de sol et des conditions météorologiques telles que la pression ou les précipitations [Schery et collab., 1984]. Il varie entre 0 et quelques dizaines d'atomes  $cm^{-2} s^{-1}$ . Sa demi-vie de 3.82 jours en fait un bon traceur atmosphérique à l'échelle régionale. La désintégration du radium provoque également l'émission de radon-220 ou thoron mais sa demi-vie de 51 s est trop courte pour qu'il se déplace sur de longues distances. Depuis janvier 2002, le  $^{222}Rn$  est mesuré à Gif-sur-Yvette par l'intermédiaire de ces descendants à vie courte,  $^{218}Po$ ,  $^{214}Bi$  et  $^{214}Po$  avec la méthode du dépôt actif. Entre janvier 2007 et mai 2009, un analyseur de radon à double filtre a été installé à Gif-sur-Yvette avec l'assistance de l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO). Depuis mai 2009, cet analyseur mesure le  $^{222}Rn$  sur le site de Trainou à 180 m de hauteur. En avril 2010, j'ai installé un second analyseur utilisant la méthode du dépôt actif prêté par l'UHEI-IUP à Trainou pour mesurer le radon-222 à 50 m.

### 2.1 Méthode du dépôt actif

Dans la méthode du dépôt actif, explicitée en détail par Polian et collab. [1986]; Biraud et collab. [2000], les descendants du radon à courte vie ( $^{218}Po$ ,  $^{214}Bi$  et  $^{214}Po$ ) sont collectés sur un filtre en cellulose (type Pöllman-Schneider). En effet, ces composés produits lors de la désintégration du  $^{222}Rn$  sont rapidement adsorbés sur des aérosols sub-microniques. Dans le cas d'une atmosphère stable [Turner, 1964; Duenas et collab., 1994] où les composés peuvent se fixer sur les aérosols, l'équilibre radioactif entre le  $^{222}Rn$  gazeux et ses descendants solides est atteint. Pendant la phase de collecte sur le filtre, la population des descendants solides augmente par dépôt mais diminue par décroissance radioactive. Un équilibre est quasi atteint et le filtre est ensuite placé sous un spectromètre alpha au silicium. Des mesures régulières des émissions alpha du dépôt permettent d'obtenir les activités décroissantes des descendants du radon-222. On remonte ensuite à l'activité initiale du radon-222 et à sa concentration. A Gif-sur-Yvette, la phase de collecte dure



une heure puis pendant l'heure suivante, la décroissance radioactive est mesurée toutes les 10 minutes.

## 2.2 Méthode du double filtre

Dans la méthode du double filtre [Whittlestone et Zahorowski, 1998; Zahorowski et collab., 2004], l'air à analyser passe d'abord dans un volume suffisamment grand pour que la désintégration du thoron soit complète et n'interfère pas dans les mesures. À Gif-sur-Yvette, ce volume était constitué de deux bidons de 200 L. À Trainou, la ligne de prélèvement de 180 m de long (diamètre 65 mm) joue le même rôle. L'air est ensuite pompé continuellement à travers un premier filtre qui retient les descendants solides du  $^{222}\text{Rn}$  laissant seulement le  $^{222}\text{Rn}$  entrer dans la chambre d'analyse où il se dépose sur le deuxième filtre. Lors de la désintégration du radon-222, un rayonnement alpha est émis. Celui-ci est converti en photons par le scintillateur à sulfure de zinc et les photons sont comptés par un photomultiplicateur. Le système permet de faire une mesure toutes les 30 minutes. Les mesures sont en nombre de coups par 30 minutes (cphh, counts per half hour, correspondant au nombre de photons reçus par le détecteur pendant 30 minutes) qu'il faut convertir en  $\text{Bq m}^{-3}$  en tenant compte du bruit de fond et en appliquant un coefficient de calibration. L'accumulation progressive des descendants à longue vie ( $^{210}\text{Pb}$ ) du radon dans la chambre de mesure et la dérive possible de l'instrument sont mesurées par le niveau du bruit de fond. Ce niveau est déterminé tous les trois mois en arrêtant les pompes et en mesurant l'air stagnant à l'intérieur de la chambre pendant une journée entière. Depuis la mise en place de l'appareil en janvier 2007, le bruit de fond a augmenté de 20 à 120 cphh ce qui représente jusqu'à 10% de la mesure pour des faibles valeurs de radon. Le bruit de fond est donc soustrait aux données brutes. Pour cela, on interpole à chaque temps  $t$  le bruit de fond à partir des mesures trimestrielles. On peut calculer la concentration en  $\text{Bq m}^{-3}$  en appliquant la formule ci-dessous :

$$^{222}\text{Rn} = \frac{raw - bgd}{1800} \frac{1}{C_{cal}} \quad (1.3)$$

avec  $raw$  les mesures brutes en cphh,  $bgd$ , le bruit de fond en cphh interpolé et  $C_{cal}$  le coefficient d'étalonnage interpolé ( $\text{cps m}^3 \text{Bq}^{-1}$ ). Un étalonnage est effectué automatiquement tous les mois en injectant, à l'aide d'une source de radium-226 (Pylon, numéro de certificat : I001225), en plus de l'air analysé, une quantité connue de radon-222 dans la chambre de mesure pendant une dizaine d'heures. Le coefficient d'étalonnage exprimé en  $\text{cps m}^3 \text{Bq}^{-1}$  est calculé en faisant le ratio entre le nombre de coups par seconde et la concentration dans le détecteur. Le nombre de coups par seconde est déterminé en soustrayant à la valeur maximum mesurée pendant l'étalonnage, la valeur de l'air ambiant interpolée au moment du maximum et en la multipliant par un facteur correctif pour tenir compte d'un possible déséquilibre. La concentration dans le détecteur est donnée par le ratio entre le rendement de la source et le flux entrant. Pour notre analyseur, le facteur correctif pour le déséquilibre est de 1.08 et le rendement est de  $2.50 \text{ Bq min}^{-1}$ . Pendant l'installation à Gif-sur-Yvette, le flux moyen était de  $57 \text{ L min}^{-1}$  ce qui correspond à un coefficient d'étalonnage moyen de  $1.27 \text{ cps m}^3 \text{Bq}^{-1}$ . À Trainou, le flux moyen est de  $65 \text{ L min}^{-1}$ .

## 2.3 Déséquilibre radioactif

Dans la méthode du dépôt actif, l'équilibre radioactif entre le  $^{222}\text{Rn}$  et ses descendants est atteint seulement pour des conditions atmosphériques stables [Turner, 1964]. Il est donc

important d'estimer le déséquilibre radioactif pour corriger les mesures. La comparaison des deux appareils pendant deux ans et demi a permis d'établir la valeur de ce déséquilibre radioactif. Pour cela, j'ai comparé les données de deux appareils, semaine par semaine, pour calculer un ratio (cf Figure 1.15). Un cycle annuel moyen a été ensuite déterminé avec une valeur moyenne de 1.7 (double filtre/dépôt actif) et une amplitude de +15% en été et de -15% en hiver (cf Figure 1.16). Le déséquilibre est donc plus faible en hiver qu'en été. Ces variations peuvent être expliquées par la stabilité de l'atmosphère. En effet, en général, en été, l'insolation est plus forte et la couverture nuageuse plus faible qu'en hiver. D'après le mode de classification proposé par Turner [1964], on a donc, en été, une atmosphère plus instable qu'en hiver donc un déséquilibre plus important. Cette correction est ensuite appliquée aux données de Gif-sur-Yvette.

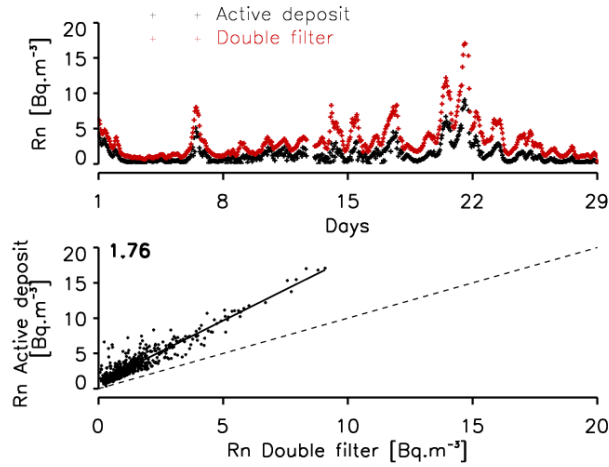


FIG. 1.15: Comparaison des deux analyseurs de radon sur une semaine

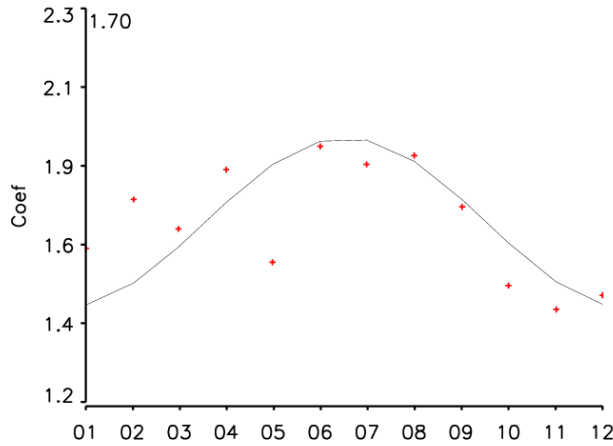


FIG. 1.16: Variation annuelle du facteur de déséquilibre radioactif à Gif-sur-Yvette



### 3 Système de mesure des isotopes du dihydrogène

Les isotopes de  $H_2$  ne sont pas analysés au laboratoire de Gif-sur-Yvette. Grâce à une coopération avec l’Institute for Marine and Atmospheric Research d’Utrecht, des échantillons de l’île d’Amsterdam et de Mace Head sont analysés. Ces données sont utilisées par la suite dans l’assimilation de données. En effet, les sources et puits de  $H_2$  présentent des signatures isotopiques différentes ce qui permet de différencier la contribution de chaque terme.

Au LSCE, la composition isotopique de  $H_2$  n’est pas analysée. Cependant, dans le cadre du projet EUROHYDROS, nous collaborons avec l’IMAU. Pour les stations de Mace Head et de l’île d’Amsterdam, nous envoyons deux flacons par mois pour analyse. Ce même laboratoire mesure également des flacons provenant de quatre autres sites du projet EUROHYDROS. J’ai utilisé ces données dans la partie assimilation de données de ma thèse et c’est pourquoi je présente ici rapidement le principe de cette mesure.

#### 3.1 Isotopes et signatures isotopiques

Deux isotopes ont le même nombre de protons et d’électrons mais diffèrent par leur nombre de neutrons. Ainsi, dans le cas de l’hydrogène et du deutérium, l’atome d’hydrogène possède un neutron et celui de deutérium deux. Il en résulte des propriétés légèrement différentes qui vont entraîner une répartition de ces isotopes différente selon chaque processus. Cette répartition, la signature isotopique, est exprimée par le rapport des isotopes dans l’échantillon sur le rapport des isotopes dans une référence. Dans le cas de l’hydrogène, la référence est le Standard Mean Ocean Water (SMOW) qui vaut 155.76 ppm. La signature isotopique de l’échantillon X en deutérium s’écrit donc :

$$\delta D = \frac{D/H_X}{D/H_{SMOW}} \quad (1.4)$$

Le fractionnement isotopique  $\alpha$  représente le fractionnement qui se produit lors d’une réaction. Ainsi dans le cas de l’hydrogène, lorsque celui-ci se dépose, un des isotopes va se déposer de façon préférentielle. Il en résulte un enrichissement ou un appauvrissement de l’atmosphère en cet isotope.

Dans le cas du dihydrogène, les différents termes du bilan présentent des signatures isotopiques distinctes qui peuvent permettre de séparer les différentes sources et puits de  $H_2$ . Dans le tableau suivant sont présentées les valeurs isotopiques utilisées dans la suite de ce travail. Pour certains termes, toutes les études [Gerst et Quay, 2001; Rahn et collab., 2002, 2003; Rhee et collab., 2006b; Price et collab., 2007] ont relevé des valeurs concordantes notamment pour les coefficients de fractionnement  $\alpha$ , pour d’autres la valeur choisie est celle que Ehhalt et Rohrer [2009] a jugé comme la plus vraisemblable à l’égard notamment de la méthode de détermination.

On note que la différence entre les feux de biomasse et les émissions fossiles est assez faible ce qui pourrait entraîner des problèmes de discrimination.

#### 3.2 Principe de la mesure

Le principe de la mesure du deutérium est détaillé dans Rhee et collab. [2004]. Ici, seules les grandes lignes sont décrites. Cette méthode nécessite un assez faible volume

**TAB. 1.2:** *Signature isotopique et coefficient de fractionnement des différents termes du bilan de  $H_2$* 

Sources	$\delta D \text{ ‰}$
Production	160
Feux de biomasse	-290
Émissions anthropiques	-270
Océan, végétation	-660
Total (valeur moyenne de la troposphère)	130
Puits	$\alpha$
Dépôt	0.94
réaction avec OH	0.58

d'air (300 mL dans les conditions normales de température et de pression) et comprend quatre étapes :

- la condensation de l'air à 40 kelvins,
- la collecte des éléments non-condensés de l'échantillon ( $H_2$ , Ne, He et des traces de  $N_2$ ) dans un piège à tamis moléculaire (5) à 63 K,
- la purification de  $H_2$  par chromatographie en phase gazeuse (gaz vecteur He, colonne capillaire avec tamis moléculaire 5 ),
- la quantification du ratio D/H dans un spectromètre de masse (Thermo Finnigan Delta <sup>+</sup>XL ).

La précision obtenue est inférieure à 2‰, ce qui égale voire améliore la précision des méthodes conventionnelles.

## Chapitre 2

# Estimation des flux de $H_2$ de l'échelle locale à régionale à partir des observations

Dans la première partie de ma thèse, j'ai détaillé les méthodes de mesure des concentrations de  $H_2$ , CO et  $Rn^{222}$  et démontré la qualité des données produites. Dans cette seconde partie, j'ai utilisé ces données pour étudier le bilan du dihydrogène à l'échelle locale à régionale. L'étude s'est concentrée sur les données quasi-continues des stations de Gif-sur-Yvette et de la haute tour de Trainou qui forment à ce jour les seules séries de mesure continue de  $H_2$  en France. L'étude de chaque site a donné lieu à un article. Le premier porte sur les données de Gif-sur-Yvette entre juin 2006 et juin 2009 et a été publié dans le Journal of Geophysical Research en septembre 2009. Le second est consacré aux données de Trainou d'octobre 2008 à mai 2010 et a été accepté par Tellus en novembre 2010. Après ces deux articles, une comparaison utilisant toutes les données jusqu'en juin 2010 est établie.

# 1 Le site périurbain de Gif-sur-Yvette

Dans ce chapitre, on s'intéresse en particulier au site de Gif-sur-Yvette. Les principaux résultats sont les suivants :

- Depuis juin 2006,  $[H_2]$ ,  $[CO]$  et  $[^{222}Rn]$  sont mesurées de façon quasi-continue (au moins deux mesures par heure) à Gif-sur-Yvette.
- Les concentrations en  $H_2$  varient entre 500 et 1000 ppb, celles de  $CO$  entre 100 et 1400 ppb et celles de  $^{222}Rn$  entre 0 et 20 Bq  $m^{-3}$ .
- Le cycle saisonnier de  $[H_2]$  présente l'allure attendue pour l'hémisphère nord avec un maximum au printemps et un minimum en automne. À partir des données, j'ai déduit une valeur moyenne pour les concentrations de fond (air peu pollué) de 533 ppb avec une amplitude de 30 ppb. Le cycle saisonnier de  $[CO]$  est à son maximum en hiver et à son minimum en été. La valeur moyenne de fond est de 132 ppb avec une amplitude de 40 ppb.  $[^{222}Rn]$  présente un cycle saisonnier faible avec minimum en automne/hiver et un minimum au printemps/été.
- J'ai appliqué la méthode Radon aux observations nocturnes de  $H_2$  pour déterminer la vitesse de dépôt. J'ai trouvé une vitesse de dépôt moyenne de  $0.024 \pm 0.013$  cm  $s^{-1}$  avec une amplitude saisonnière de 40%.
- Les cycles diurnes de  $[H_2]$  et  $[CO]$  sont fortement corrélés et dominés par les émissions du trafic proche avec deux pics observés aux heures de pointe du matin et du soir. J'ai trouvé un ratio molaire typique  $H_2/CO$  dû au transport de  $0.47 \pm 0.08$  (ppb/ppb).

## 1.1 Introduction

Le site de Gif-sur-Yvette est un site périurbain situé à 20 km au sud-ouest de Paris. Il abrite le laboratoire central de RAMCES au sein du LSCE.  $[CO_2]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[N_2O]$ ,  $[SF_6]$  et  $[Rn^{222}]$  sont analysées par chromatographie en phase gazeuse depuis 2001 dans l'air ambiant. Depuis juin 2006, dans le cadre du projet européen EUROHYDROS [Engel, 2009], les concentrations de  $H_2$  et  $CO$  sont également mesurées. Ce projet a été motivé par le besoin de développer de nouveaux moyens de stocker et de distribuer l'énergie. Ce besoin donne à l'utilisation de  $H_2$ , notamment dans les piles à combustibles, un réel potentiel dans les années à venir [Tromp et collab., 2003; Schultz et collab., 2003; Jacobson, 2008]. Il est donc important de connaître le bilan de ce gaz dans l'état actuel afin de pouvoir prévoir l'influence de changements éventuels. Le bilan de  $H_2$  et les conséquences d'une utilisation accrue de  $H_2$  ont été présentés en détail dans l'introduction générale. Nous rappelons ici seulement les sources et puits de  $H_2$ .  $H_2$  est produit dans la troposphère par l'oxydation de  $CH_4$  et des NMHCs. Les émissions anthropiques, les feux de biomasse et les émissions produites par la fixation de l'azote sur les végétaux (marins et terrestres) complètent ces sources. Elles sont compensées par deux puits : la réaction, dans la troposphère, avec le radical OH qui représente un quart des puits et le dépôt dans le sol dû à l'action de bactéries qui forme les 75% restants [Novelli et collab., 1999].

Dans ce travail, je me suis concentrée sur l'estimation, d'une part, du dépôt de  $H_2$  dans le sol et d'autre part, des émissions anthropiques résultant du transport automobile.

À Gif-sur-Yvette, nous avons estimé le dépôt de H<sub>2</sub> en utilisant la méthode Radon. Cette méthode a déjà été choisie de nombreuses fois pour estimer les émissions d'autres gaz traces tels que CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ou N<sub>2</sub>O autour de sites continentaux [Levin et collab., 1999; Schmidt et collab., 2001] ou autour de sites côtiers [Biraud et collab., 2000; Messenger et collab., 2008]. Le <sup>222</sup>Rn est un gaz radioactif émis par le sol de façon relativement homogène et constante. Les variations de sa concentration dans l'atmosphère sont essentiellement fonction du transport horizontal et vertical et notamment de la dynamique de la couche limite. On peut donc calculer la variation de cette concentration en fonction du temps en connaissant le flux et la hauteur de la couche limite. La même formule peut s'écrire pour le flux de H<sub>2</sub>. En combinant les deux, on peut calculer le flux de H<sub>2</sub> en fonction seulement du flux de <sup>222</sup>Rn et des concentrations des deux gaz.

$$J_{H_2} = J_{Rn} \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}}\right) \quad (2.1)$$

où  $J_{Rn}$  est le taux d'émission moyen de <sup>222</sup>Rn dans la zone d'influence,  $\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}}$  est la pente de la régression linéaire entre les observations bi-horaires de H<sub>2</sub> et <sup>222</sup>Rn et  $(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}})$  est le facteur utilisé pour tenir compte de la décroissance radioactive de <sup>222</sup>Rn. Schmidt et collab. [2001] ont montré que, pendant un événement d'inversion nocturne typique, la variation dans la concentration de <sup>222</sup>Rn due à la décroissance radioactive était de seulement 3-4%. Sur les bases de cette étude, nous avons utilisé un facteur correctif de 0.965. Cette méthode de calcul est indépendante des modèles de transport atmosphérique qui ont leurs propres sources d'erreur. Par contre, la zone de représentativité des flux estimés, variable pour chaque masse d'air est difficile à estimer. La méthode Radon a aussi des incertitudes non négligeables notamment dues à la variabilité spatio-temporelle mal connue de la source de radon. Dans ce travail, j'ai appliqué la méthode Radon aux données nocturnes de H<sub>2</sub> entre 23:00 et 04:00 UTC afin de cibler le flux dû au dépôt de H<sub>2</sub>. En effet, durant la nuit, la couche limite est plus basse, la photoproduction de H<sub>2</sub> est absente et les sources anthropiques sont plus faibles que pendant la journée; on observe alors régulièrement une forte diminution de [H<sub>2</sub>] avec des valeurs inférieures aux concentrations de fond. La magnitude de la variation de la concentration de <sup>222</sup>Rn (>1 Bq m<sup>3</sup> pour être significative), la valeur du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>>0.6), l'état de la couche limite (évalué par le sens de variation de la concentration de <sup>222</sup>Rn) sont autant de critères qui permettent de sélectionner les événements représentatifs d'un dépôt de H<sub>2</sub> dominant les autres termes de son bilan (5% des données disponibles). Un deuxième aspect du bilan de H<sub>2</sub> que l'on peut étudier à Gif-sur-Yvette est la source anthropique, en particulier les émissions dues au transport automobile. Si on trace le cycle diurne de [H<sub>2</sub>] et [CO], on remarque une forte corrélation entre ces deux gaz, avec deux pics le matin et le soir, qui correspondent aux pics de trafic observés dans la région. J'ai donc calculé pour chaque matinée entre 05:00 et 07:30 UTC la corrélation entre [H<sub>2</sub>] et [CO] afin d'estimer le ratio H<sub>2</sub>/CO. L'intérêt de ce ratio est de pouvoir calculer les émissions de H<sub>2</sub> à partir de celles de CO. En effet, il n'y a pas d'inventaires de H<sub>2</sub> et les inventaires de CO sont donc ceux en général utilisés. Le flux de H<sub>2</sub> mesuré reste, même pendant les pics de trafic, une combinaison d'émissions et de dépôt. Il a été montré que négliger le dépôt entraînait une erreur significative sur le ratio [Hammer et Levin, 2009]. J'ai donc appliqué la méthode Radon pour calculer le flux total de H<sub>2</sub> entre 05:00 et 07:30 UTC. Ensuite, en utilisant le flux de dépôt estimé pendant la nuit, j'ai calculé le flux de H<sub>2</sub> dû purement aux émissions.

Dans le papier ci-après, nous présentons les observations quasi-continues de [H<sub>2</sub>], [CO] et [<sup>222</sup>Rn] pour le site périurbain de Gif-sur-Yvette de juin 2006 à juin 2009. La méthode



Radon et celle du calcul du ratio  $H_2/CO$  sont expliquées en détail. Les principales conclusions du papier sont résumées ci-après :

- Les observations de  $[H_2]$  présentées dans ce travail forment la première longue série de mesures continues de  $[H_2]$  effectuée en France.
- Les concentrations en  $H_2$  varient entre 500 et 1000 ppb, celles de CO entre 100 et 1400 ppb et celles de  $^{222}Rn$  entre 0 et 20 Bq  $m^{-3}$ .
- Le cycle saisonnier de  $[H_2]$  présente l'allure attendue pour l'hémisphère nord avec un maximum au printemps et un minimum en automne. À partir des données de l'après-midi entre 14:00 et 16:00, au moment où la couche limite est bien mélangée, j'ai déduit une valeur moyenne pour les concentrations de fond (air peu pollué) de 533 ppb avec une amplitude de 30 ppb. Le cycle saisonnier de  $[CO]$  est à son maximum en hiver et à son minimum en été. La valeur moyenne de fond est de 132 ppb avec une amplitude de 40 ppb.  $[^{222}Rn]$  présente un cycle saisonnier faible avec maximum en automne/hiver et un minimum au printemps/été.
- À une échelle de temps plus courte, de l'ordre de quelques jours, on observe des événements de pollution pendant lesquels  $[H_2]$ ,  $[CO]$  mais aussi  $[CO_2]$ ,  $[CH_4]$  sont fortement corrélées. Ces épisodes surviennent surtout en hiver pendant des périodes d'inversion quand la couche limite reste basse, ce qui est visible à travers la concentration de  $^{222}Rn$  qui, dans ce cas, reste élevée.
- Les cycles diurnes de  $[H_2]$  et  $[CO]$ , comme noté précédemment, sont fortement corrélés ce qui est dû à l'influence dominante des émissions anthropiques, notamment le transport automobile.
- Enfin, à l'échelle de quelques heures, pendant la nuit, on peut observer une diminution forte de la concentration de  $H_2$  et une augmentation simultanée des concentrations de  $^{222}Rn$ . Ces épisodes correspondent à des situations où le dépôt de  $H_2$  est le terme dominant du bilan global de  $H_2$ .
- J'ai appliqué la méthode Radon aux observations nocturnes de  $[H_2]$  pour déterminer la vitesse de dépôt. L'influence des sources nocturnes de  $H_2$  estimées à partir de celle de CO étant négligeable ( $0.14 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  contre  $-4.26 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  pour le flux lié au dépôt), j'ai calculé une vitesse de dépôt moyenne de  $2.4 \pm 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  avec une amplitude saisonnière de 40%.
- Les cycles diurnes de  $H_2$  et CO sont dominés par les émissions du trafic proche avec deux pics observés aux heures de pointe du matin et du soir. J'ai trouvé un ratio molaire typique  $H_2/CO$  dû au transport de  $0.47 \pm 0.08$  (ppb/ppb).
- Les valeurs calculées dans ce travail ont été comparées aux autres études. Autant pour le dépôt que pour le ratio  $H_2/CO$ , les autres études européennes récentes sont en bon accord [Vollmer et collab., 2007; Steinbacher et collab., 2007; Schmitt et Hanselmann, 2009; Hammer et collab., 2009; Hammer et Levin, 2009]. Par contre, le ratio généralement utilisé pour estimer les émissions anthropiques de  $H_2$  à partir de celles de CO, proposé par Novelli et collab. [1999] est 20% supérieur. Cela peut être dû aux différences spatiales et temporelles du parc automobile.

## 1.2 Article

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 114, D18304, doi:10.1029/2009JD012122, 2009



### Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements

C. Yver,<sup>1</sup> M. Schmidt,<sup>1</sup> P. Bousquet,<sup>1,2</sup> W. Zahorowski,<sup>3</sup> and M. Ramonet<sup>1</sup>

Received 25 March 2009; revised 2 June 2009; accepted 10 June 2009; published 23 September 2009.

[1] Since June 2006, simultaneous semicontinuous measurements of tropospheric molecular hydrogen (H<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), and radon-222 (<sup>222</sup>Rn) have been performed at Gif-sur-Yvette (Paris region), a suburban atmospheric measurement site in France. Molecular hydrogen mixing ratios range from 500 to 1000 ppb, CO mixing ratios vary from 100 to 1400 ppb, and <sup>222</sup>Rn concentrations fluctuate from 0 to 20 Bq m<sup>-3</sup>. The H<sub>2</sub> seasonal cycle shows the expected pattern for the Northern Hemisphere with a maximum in spring and a minimum in autumn. We inferred a mean baseline value of 533 ppb with a peak-to-peak amplitude of 30 ppb. Carbon monoxide exhibits a seasonal cycle with a maximum in winter and a minimum in summer. The mean baseline value reaches 132 ppb with a peak-to-peak amplitude of 40 ppb. Radon-222 presents weak seasonal variations with a maximum in autumn/winter and a minimum in spring/summer. The diurnal cycles of H<sub>2</sub> and CO are dominated by emissions from nearby traffic with two peaks during morning and evening rush hours. The typical H<sub>2</sub>/CO emission ratio from traffic is found to be  $0.47 \pm 0.08$  on a molar basis (ppb/ppb). The radon tracer method is applied to nighttime H<sub>2</sub> observations to estimate the H<sub>2</sub> soil uptake of the nocturnal catchment area of our sampling site. The influences from nocturnal local anthropogenic combustion sources are estimated by parallel measurements of CO at  $0.14 \times 10^{-5}$  g(H<sub>2</sub>) m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. The mean inferred dry deposition velocity is  $0.024 \pm 0.013$  cm s<sup>-1</sup> with a seasonal amplitude of 40% at Gif-sur-Yvette.

**Citation:** Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet, W. Zahorowski, and M. Ramonet (2009), Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements, *J. Geophys. Res.*, 114, D18304, doi:10.1029/2009JD012122.

#### 1. Introduction

[2] The first studies of atmospheric H<sub>2</sub> in the 1970s were motivated by its role in other atmospheric component cycles such as methane, hydroxyl radical or formaldehyde. Schmidt and Ehhalt described the latitudinal and vertical distribution of H<sub>2</sub> in the atmosphere [Schmidt, 1978; Ehhalt *et al.*, 1977], whereas Seiler and Conrad quantified the soil sink [Conrad and Seiler, 1985]. In the 1980s, the first estimation of a pre-industrial atmospheric value of H<sub>2</sub> was given by Khalil and Rasmussen [1990], who inferred a mixing ratio of 300 ppb, 250 ppb less than the present mean atmospheric mixing ratio of 530 ppb. Schmidt *et al.* [1980] were the first to propose a H<sub>2</sub> budget including all the sources and sinks recognized today. However, the first long-

term measurements and a detailed estimation of the global H<sub>2</sub> budget were made by Novelli *et al.* [1999], who pointed out that H<sub>2</sub> is an important component in the chemistry of the troposphere and in greenhouse gas budgets. Molecular hydrogen is the second most abundant reduced gas after methane and therefore, plays an important indirect role in the budget of CH<sub>4</sub>, CO and non-methane hydrocarbons (NMHCs) through its reaction with the OH radical. We briefly present the distribution of the different terms in the global H<sub>2</sub> budget (numbers are from Price *et al.* [2007]). Half of the global H<sub>2</sub> source ( $40 \pm 10$  Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>) results from the oxidation of formaldehyde in the atmosphere, an intermediate in the reaction chain of methane and NMHCs. The other half results from two comparable processes and two additional minor ones: biomass burning ( $15 \pm 5$  Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>), anthropogenic emissions ( $18 \pm 10$  Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>), oceans and biological nitrogen fixation ( $8 \pm 10$  Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>). The anthropogenic emissions of H<sub>2</sub> originate mainly from road traffic but also ship and aircraft traffic, industrial processes, power generation and oil production. The H<sub>2</sub> source is balanced by three sinks: H<sub>2</sub> soil uptake being the largest one ( $65 \pm$

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA, UVSQ, CNRS, Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup>Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, Versailles, France.

<sup>3</sup>ANSTO Environment, Menai, New South Wales, Australia.

41 Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>), followed by destruction by the OH radical within the troposphere ( $17 \pm 5$  Tg H<sub>2</sub> a<sup>-1</sup>) and lastly a minor sink by destruction in the stratosphere [Price *et al.*, 2007]. The molecular hydrogen budget is rather uncertain, particularly with regards to soil uptake, as its underlying process is not yet completely understood.

[3] Conrad and Seiler [1981] showed that enzymes called hydrogenases are responsible for the H<sub>2</sub> soil uptake. Subsequently, Conrad and Seiler [1985] and Yonemura *et al.* [1999, 2000a, 2000b] demonstrated that humidity is a key parameter controlling H<sub>2</sub> deposition in soil. Lower compaction, higher temperature and higher carbon content from dead plant material are factors that lead to increasing H<sub>2</sub> deposition velocity. The authors inferred that the process is diffusion-dependent and takes place in the upper 10 cm of the soil. At first, H<sub>2</sub> diffuses through an inactive soil layer and then through a microbiologically active one. Smith-Downey *et al.* [2006] performed a set of laboratory experiments to better describe humidity and temperature influences. They found out that deposition takes place even at low temperature (until -4°C) and reaches a maximum at approximately 20°–30°C. The optimal soil moisture for deposition was found to be at 20% saturation but higher saturations inhibited further deposition. The first successful extraction of the soil hydrogenases responsible for the H<sub>2</sub> uptake that we found in the literature was performed by Guo in 2008 [Guo and Conrad, 2008]. Both bottom-up and top-down process studies can also help to improve our understanding of H<sub>2</sub> soil uptake at local and regional scales. With the bottom-up soil chamber measurement technique [Conrad and Seiler, 1985; Yonemura *et al.*, 1999, 2000a; Lallo *et al.*, 2008; Schmitt *et al.*, 2009], the H<sub>2</sub> uptake rate is computed from the H<sub>2</sub> concentration decrease in a closed chamber. In the second method (top-down), large-scale H<sub>2</sub> uptake is inferred using atmospheric transport or integrative properties.

[4] Anthropogenic emissions of H<sub>2</sub> play an important role in the H<sub>2</sub> budget contributing 20% to the H<sub>2</sub> source and this contribution could change significantly in future decades. The need for new forms of stored energy makes large-scale H<sub>2</sub> production and storage a likely future scenario. The increase in H<sub>2</sub> usage will likely lead to changes in H<sub>2</sub> emissions [Jacobson, 2008]. Up to now, anthropogenic H<sub>2</sub> emission distribution in models is inferred from CO emission maps and H<sub>2</sub>/CO ratios are used to scale the emissions [Price *et al.*, 2007; Haughustaine and Ehhalt, 2002]. More systematic measurements of this ratio for road transportation would better constrain the simulated H<sub>2</sub> cycle.

[5] In this paper, we present H<sub>2</sub>, CO and <sup>222</sup>Rn observations from a suburban semicontinuous sampling site, located at Gif-sur-Yvette (20 km southwest from Paris, France) from June 2006 until June 2009. In section 2, we describe the experimental setup. Section 3 presents the H<sub>2</sub>, CO and <sup>222</sup>Rn observations. These time series provide information on seasonal and diurnal cycles. In sections 4 and 5, we focus on the temporal correlation of H<sub>2</sub>, <sup>222</sup>Rn and CO. The H<sub>2</sub> soil uptake is estimated with the radon tracer method in section 4.1 and the H<sub>2</sub> source from car traffic is estimated using the correlation with carbon monoxide in section 4.2. Analysis of these observations provides essential information to more accurately estimate

the H<sub>2</sub> budget and the impact of a possible future H<sub>2</sub> economy.

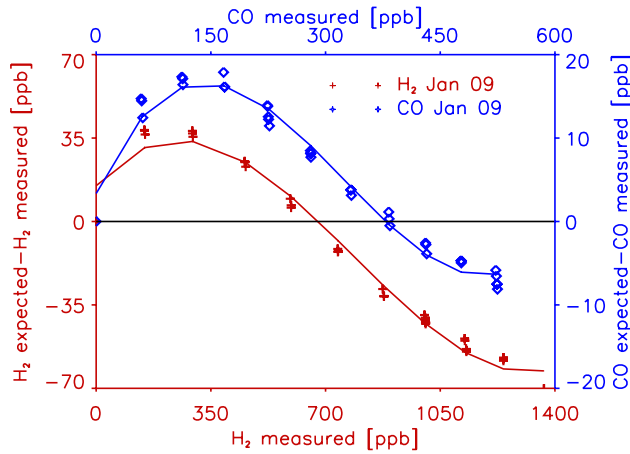
## 2. Experimental Methods

### 2.1. Sampling Location

[6] Semicontinuous measurements (four analyses per hour) of atmospheric CO, H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in ambient air have been performed at Gif-sur-Yvette (48.42° N, 02.08° E, 167 masl, sampling height: 7 m), 20 km southwest of Paris, since June 2006. The sampling site is part of the Laboratory for Climate and Environmental Sciences (LSCE) and belongs to the Atmospheric Network for Greenhouse Gases Monitoring (RAMCES). Carbon monoxide and molecular hydrogen mixing ratios at the station are influenced by emission sources from traffic along two main roads located 500 m west and 400 m northeast of the sampling site and from a motorway at a distance of 3.5 km east of the site. Most of the nearby land is covered by agricultural fields. The closest anthropogenic activities take place at a nuclear research center located 2 km to the north and at a large university campus located 1 km to the east of the site. The nearest village, Saint-Aubin is situated 1 km northwest with approximately 650 inhabitants. The station is also influenced by regional emissions from Paris and its surroundings (Ile-de-France, 12 million inhabitants and more than 16 million journeys in motorized vehicles per day [Direction Régionale de l'Équipement d'Ile-de-France, 2004]). In winter and summer, wind mainly blows from the northwest with relatively clean air (Atlantic Ocean, Orleans forest), while in spring and autumn, the predominant wind direction is north-northeast transporting polluted air from Paris and its suburbs.

### 2.2. H<sub>2</sub> and CO Measurement Technique

[7] A commercial gas chromatograph coupled with a reduced gas detector (RGD) from Peak Laboratories, Inc., California, is used to analyze H<sub>2</sub> and CO via reduction of mercuric oxide and detection of mercury vapor by UV absorption. Synthetic air (Air Liquide, Alphagaz 1) purified through a catalytic combustor in the chromatograph is used as carrier gas. A second chromatograph with flame ionization detector (FID) and electron capture detector (ECD) is coupled to the RGD detector to simultaneously detect four other trace gases, namely, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and SF<sub>6</sub>. Air samples are dried in a water trap held in an ethanol bath (-45°C) before injection. Aliquots of air are flushed with a flow rate of 200 mL min<sup>-1</sup> through a 1-mL sample loop. After pressure and temperature equilibration, the sample is injected onto the columns. The precolumn (Unibeads 1S mesh 60/80; 1/8 inches OD × 16.5 inches) is used to separate H<sub>2</sub> and CO from other components and the analytical column (Molecular Sieve 5°A mesh 60/80; 1/8 inches OD × 80 inches) effectively separates H<sub>2</sub> from CO, which are then analyzed at the mercury detector. The oven temperature is kept at 105°C. The catalytic chamber is heated to 265°C. One analysis takes about 6 min and on average, four ambient air samples are analyzed per hour. They are bracketed by calibration gas measurements and are alternated with flask samples coming from other measurement sites. In case of flask analysis, at least one ambient air sample is analyzed per hour. The Chemstation



**Figure 1.** Nonlinear response of the RGD for H<sub>2</sub> and CO measurements. The difference between expected and measured H<sub>2</sub> and CO mixing ratio is plotted against the measured values.

software from Agilent is used for data acquisition and integration of the peaks. Concentrations are calculated with software developed at LSCE, using, for H<sub>2</sub> and CO, the peak height.

### 2.3. H<sub>2</sub> and CO Calibration and Nonlinearity Correction

[8] The concentration of each trace gas in the sample is determined against a secondary calibration scale. This secondary scale is calibrated against a primary scale, itself calibrated against an international scale. All the cylinders contain CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> and CO. As H<sub>2</sub> was the latest species added, the primary and secondary scales for the other components did not contain H<sub>2</sub>. Therefore, a separate primary and secondary scale for H<sub>2</sub> was established. For H<sub>2</sub>, three primary calibration standards are calibrated against the European MPI2009 scale [Jordan, 2007, also personal communication, 2009] and range from 430 to 800 ppb. Gas from one secondary-scale calibration cylinder and one quality control (target) is injected every 30 min. For CO, three primary-scale cylinders are calibrated by NOAA-ESRL (NOAA-2000 scale) [Novelli *et al.*, 1991] and range from 40 to 600 ppb. The CO mixing ratios are calculated using a two-point linear regression between the two secondary-scale calibration cylinders, one high and one low concentration. The quality control gas is the same for both H<sub>2</sub> and CO.

[9] The nonlinearity of the RGD detector is regularly determined using one high-concentration reference gas (1300 ppb for H<sub>2</sub>, calibrated against the EUROHYDROS scale at MPI-BGC and 523 ppb for CO, calibrated by NOAA-ESRL) dynamically diluted with synthetic air. The same procedure is used at the University of Heidelberg [Hammer and Levin, 2009; Hammer *et al.*, 2009]. As the FID response is linear for CH<sub>4</sub> within the chosen range, the CH<sub>4</sub> signal can be used to determine the dilution factor to subsequently infer the H<sub>2</sub> expected mixing ratio. We saw only minor changes in the nonlinearity during the last 3 years, which are not significant compared with the precision of the measurements. For both H<sub>2</sub> and CO, the nonlinearity

is best fitted with a third-order polynomial fit. Furthermore, the mean difference between the polynomial fit and the expected values is negligible ( $\approx 10^{-7}$  and  $\approx 10^{-8}$  ppb, respectively). Therefore, we applied one mean correction for the whole period given in (1) and (2),

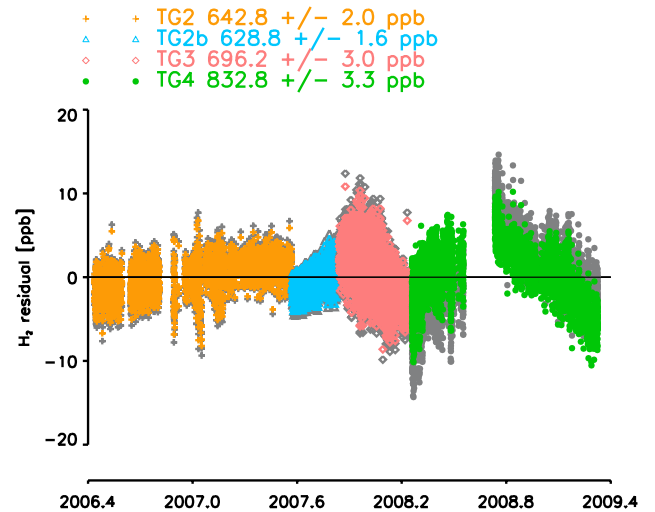
$$\Delta H_{2(cal-meas)} = 15.02 + 0.16(H_{2(meas)}) - 0.0004(H_{2(meas)})^2 + 1.6 \cdot 10^{-7}(H_{2(meas)})^3 \quad (1)$$

$$\Delta CO(cal-meas) = 3.35 + 0.21(CO_{(meas)}) - 0.0009(CO_{(meas)})^2 + 9.6 \cdot 10^{-7}(CO_{(meas)})^3. \quad (2)$$

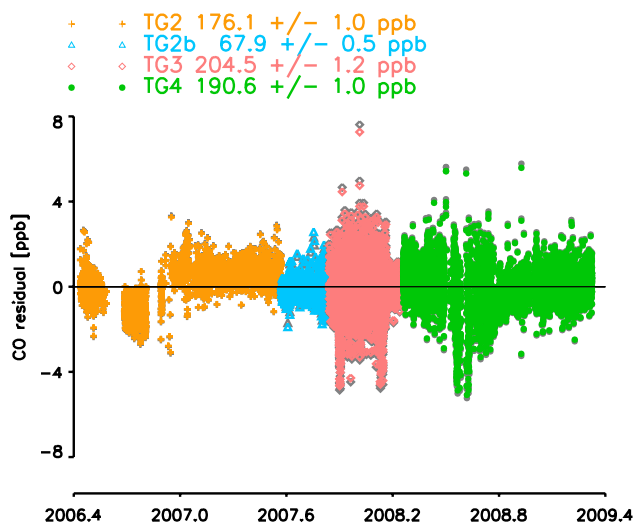
[10] Figure 1 presents the difference between expected and measured H<sub>2</sub> and CO mixing ratios plotted against the measured values. In Figures 2 and 3, the long-term reproducibility of each target gas used is plotted against time. The different trends can be explained by two factors: the cylinder emptiness for TG2b and TG3 and the nonstability of H<sub>2</sub> inside the cylinders. Nevertheless, the mean uncertainty for H<sub>2</sub> stays below 0.3 to 0.4% (less than 3 ppb) and 0.45 to 0.75% (less than 1.5 ppb) for CO depending on the mixing ratio. This meets the recommended precision of the 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracers Measurement Techniques for CO which is 2 ppb [Global Atmosphere Watch, 2007]. For H<sub>2</sub>, WMO/IAEA do not yet give any recommendations for the level of reproducibility that should be reached as the difficulties related to nonlinearity and the absence of global scale are still to be solved.

### 2.4. Radon-222 Measurement Technique

[11] Radon-222 is a natural radioactive gas in the uranium-238 decay series. It is emitted by soils and is therefore

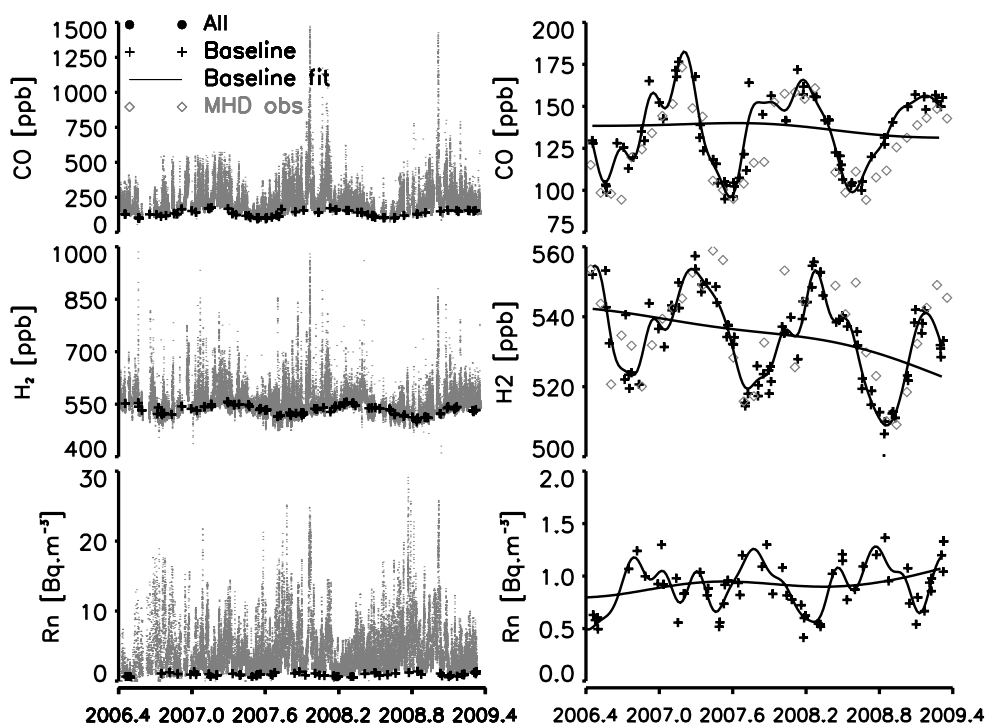


**Figure 2.** Long-term reproducibility of the target gases for H<sub>2</sub>. Differences between measured data and their mean values are plotted against time. Different colors represent the four different target cylinders used. Grey points plot the data without correction for nonlinearity. Bottom axis gives decimal dates.

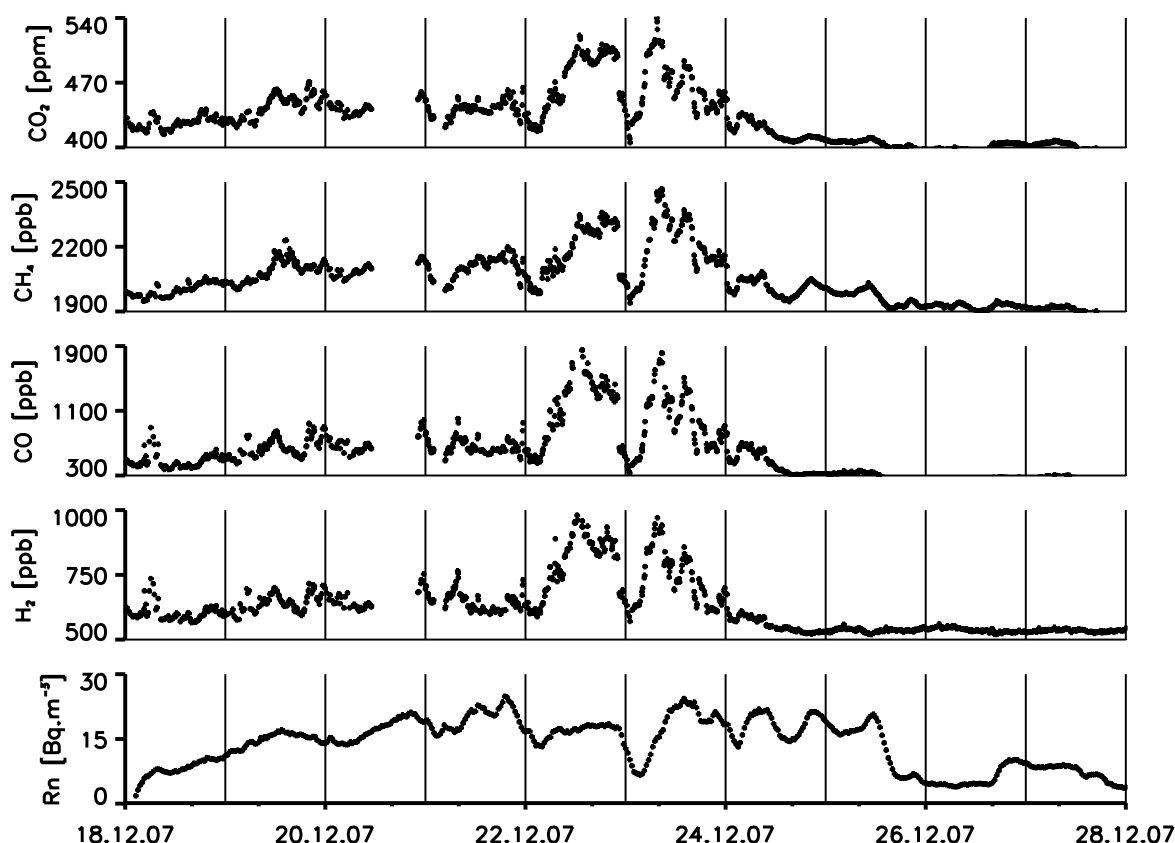


**Figure 3.** Long-term reproducibility of the target gases for CO. Differences between measured data and their mean values are plotted against time. Different colors represent the four different target cylinders used. Grey points plot the data without correction for nonlinearity. Bottom axis gives decimal dates.

more abundant above continental surfaces than over the oceans. As a noble gas, it is chemically inert and its mobility depends only on physical processes (diffusion, adsorption, advection). Therefore, its exhalation rate changes with soil type and meteorological conditions such as atmospheric pressure or precipitation [Schery *et al.*, 1984]. Its half-life time of 3.82 days makes it a good tracer for regional atmospheric circulation studies. Since January 2002, the  $^{222}Rn$  concentration has been determined by measurement of its short-lived daughters,  $^{218}Po$  and  $^{214}Po$  with the active deposit method at Gif-sur-Yvette. In January 2007 a new two-filter radon detector was installed. In the active deposit method [Polian *et al.*, 1986; Biraud *et al.*, 2000], the short-lived daughters which are attached to aerosols are collected on cellulose filters (Pöllman-Schneider type). After a sampling period of 1 h, the filter is placed under an alpha spectrometer in order to measure the radioactive decay for 1 h. In the two-filter method [Whittlestone and Zahorowski, 1998; Zahorowski *et al.*, 2004], ambient air is continuously pumped through a 400-L thoron ( $^{220}Rn$ ) delay volume and through the first filter to the analysis chamber. During this first step,  $^{220}Rn$  disintegrates as the residence time is 10 times higher than its half-life and the filter retains  $^{222}Rn$  daughters attached to aerosols letting just  $^{222}Rn$  come to the analysis chamber. In this chamber, new  $^{222}Rn$  daughters are produced and collected on the second filter. The  $\alpha$  decay of these daughter elements is then counted. The instrument is regularly calibrated with a known quantity of  $^{222}Rn$  emitted



**Figure 4.** (left) Seasonal variations of CO,  $H_2$ , and  $^{222}Rn$  for 2006–2009. Grey points represent all data. The crosses plot the baseline, that is to say, the first decile of the afternoon mean (between 1400 and 1600 UTC for CO and  $H_2$  and between 1400 and 1800 UTC for  $^{222}Rn$ ). During the first winter (2006/2007), high CO mixing ratios were truncated owing to saturation of the detector and are not shown here. (right) Note the smaller scale on y axis. The crosses plot the baseline. The solid curve fits the baseline seasonal cycle. The grey diamonds represent flask measurement at Mace Head (LSCE data). Bottom axis gives decimal dates.



**Figure 5.** CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, and <sup>222</sup>Rn mixing ratios during December 2007 at Gif-sur-Yvette. Bottom axis gives dates as day.month.year.

by a <sup>226</sup>Ra source. With the active deposit method, <sup>222</sup>Rn is only measured via the radioactive decay of its daughters attached to aerosols. To determine the disequilibrium factor between <sup>222</sup>Rn and its short-lived daughters, we compared the two instruments from January 2007 to December 2008. A factor of 1.8 with seasonal variations of +15% in summer and -15% in winter was inferred and applied to the whole data set measured with the active deposit method. The seasonal variations can be explained by the predominance in winter of events such as fog and rain, which lead to a greater underestimation of the real <sup>222</sup>Rn concentrations. On the contrary, in summer, with dryer weather conditions, the underestimation is lower. In this study, corrected observations from the active deposit method are used until the end of 2006. From January 2007, observations from the two filter instrument are used.

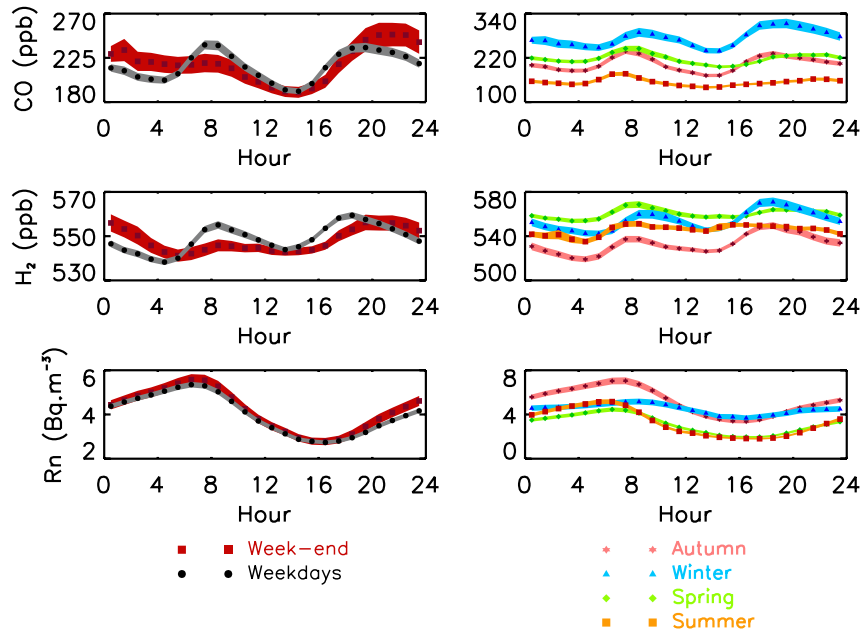
### 3. H<sub>2</sub>, CO, and <sup>222</sup>Rn Observations

[12] Figure 4 (left) presents half-hourly mean values for H<sub>2</sub>, CO and <sup>222</sup>Rn at Gif-sur-Yvette from June 2006 until June 2009. They are calculated using up to three ambient air samples within half an hour. All gases show large fluctuations, with variations of their baselines and maxima. Mixing ratios can reach values above 1000 ppb for both H<sub>2</sub> and CO with baselines around 550 ppb and 100 ppb, respectively. Maximum values for CO and H<sub>2</sub> mostly take place in winter and spring. As mentioned previously, during winter, CO concentrations are regularly greater than 500 or 600 ppb,

which led to the saturation of the detector during the winter 2006/2007. These data were flagged as not valid and are not shown in the graph, explaining why no large pollution events are observed during the first winter in Figure 4. The problem was solved in April 2007 by dividing the output signal. The observed <sup>222</sup>Rn concentration fluctuates between 0 and 20 Bq m<sup>-3</sup>. These patterns are comparable to the reported data from other suburban site as Dübendorf [Steinbacher *et al.*, 2007] or Heidelberg [Hammer *et al.*, 2009]. In Heidelberg, the authors reported values between 500 and 1000 ppb for H<sub>2</sub> and 100 and 1500 ppb for CO. In Dübendorf, the minimum values are similar but the site seems more polluted with mixing ratios reaching 1600 and 2000 ppb for H<sub>2</sub> and CO, respectively. In both cases, these high mixing ratios take place during winter time as seen in Gif-sur-Yvette.

[13] On a shorter scale of several days, synoptic pollution events can also be seen. In Figure 5, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn are plotted during a particularly important pollution event occurring in December 2007. The first four species present a remarkably similar evolution with two peaks between the 22 and the 24 of December 2007. During the same period, <sup>222</sup>Rn stays high except for a couple of hours between the two pollution peaks. This high <sup>222</sup>Rn is a consequence of a winter inversion event with a persistent low boundary layer height caused by an anticyclonic situation. This phenomenon, conjugated with polluted air masses advection, leads to the observed pattern. Between the two peaks, the inversion broke down and the air from





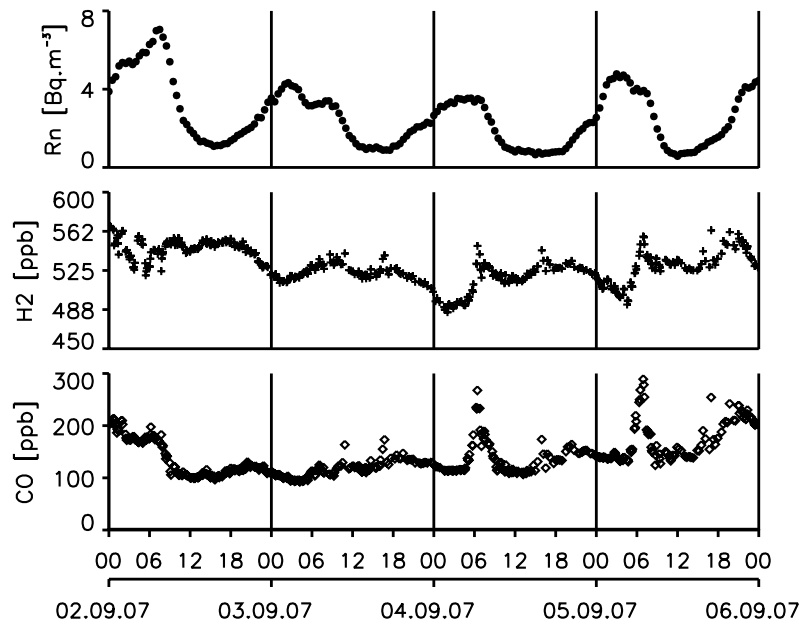
**Figure 6.**  $H_2$ , CO, and  $^{222}\text{Rn}$  mean diurnal cycles at Gif-sur-Yvette computed for the period 2006–2009. (left) The weekdays cycle and weekend cycle and (right) the diurnal cycles for the four seasons.

the boundary layer was mixed with less polluted air from the residual layer and the free troposphere.

[14] Figure 6 shows the mean diurnal variations of  $H_2$ , CO and  $^{222}\text{Rn}$ . Figure 6 (left) presents the weekday (grey) and weekend (red) diurnal cycle. Figure 6 (right) distinguishes between weekday different seasons. The mean  $H_2$  mixing ratio fluctuates between 540 and 560 ppb and presents two peaks centered at 0800 and 1900 UTC during weekdays. During weekends, the morning peak is much weaker and the evening one is delayed by 1 h. The mean CO mixing ratio presents the same general pattern with variations between 190 and 250 ppb. The observed correlation between  $H_2$  and CO can be explained by the influence of anthropogenic processes, mainly traffic. During weekdays, mixing ratio peaks match the morning (0800) and evening (1900) rush hours but during weekends the evening peak largely dominates the morning one and is correlated with the Sunday evening traffic. The  $H_2$ /CO correlation at a diurnal scale will be used in section 4.2 to infer the  $H_2$  traffic source. Like all other gases,  $^{222}\text{Rn}$  concentration is diluted with the development of the boundary layer during the day but contrary to  $H_2$  and CO which are dominated by emission cycles, the radon source is much more constant in time. Consequently, the radon diurnal variability is directly controlled by the dynamic of the boundary layer: during the night, as the boundary layer height is lower, concentrations are higher than during the day when the boundary layer grows up and is ventilated [Stull, 1988]. The daily mean  $^{222}\text{Rn}$  concentrations vary between 2 and 7  $\text{Bq m}^{-3}$  at Gif-sur-Yvette.

[15] Figure 6 (right) shows the seasonal variability of the diurnal cycles. They are mostly explained by three factors: the seasonality of the boundary layer which is higher in spring/summer, the atmospheric transport and the seasonality of the trace gas sources and sinks. Molecular hydrogen exhibits a seasonal cycle with a maximum in spring and a

minimum in autumn. This pattern is in agreement with the seasonal distribution of the  $H_2$  sources and sinks in the Northern Hemisphere [Novelli *et al.*, 1991]. The soil uptake is believed to be at its maximum in late summer/autumn when soil humidity is low and is at its minimum in early spring, a more humid season with possible snow cover. The photooxydation source, which is at its maximum in summer is not strong enough to compensate the soil sink seasonality. Carbon monoxide shows a seasonal cycle with a maximum in winter and a minimum in summer. The major sink of CO, that is OH, presents its maximum in summer and its minimum in winter. Moreover, the anthropogenic emissions of CO due to heating are highest in winter. These factors lead to the observed pattern. Observed  $^{222}\text{Rn}$  presents weak seasonal variations: an afternoon minimum is reached in spring/summer as expected from the seasonal variations of the boundary layer height around Gif-sur-Yvette [Messenger *et al.*, 2008]. At nighttime, the boundary layer height presents no significant seasonality. The autumn maximum can be attributed to the seasonality of the  $^{222}\text{Rn}$  flux (see section 4.1). As seen in Figure 4, the seasonal variations are also observed in the baseline. This baseline is extracted from the early afternoon values (before rush hour) when the boundary layer is well-mixed, thus representing regional to large-scale events. It occurs for  $^{222}\text{Rn}$  in the afternoon between 1400 and 1800 UTC. In the case of  $H_2$  and CO, the time window for the minimum is restricted between 1400 and 1600 UTC before rush hour starts. The first 10th percentile of the values from these time windows is selected in order to avoid synoptic events and is used to estimate the baseline values. Figure 4 (right) presents the baseline extracted for the three species. The minimum is in summer and the maximum in winter for CO. The molecular hydrogen pattern is delayed by 2 months. Observed  $^{222}\text{Rn}$  exhibits a weak baseline cycle with a minimum in spring and a maximum in autumn as seen previously. We find for



**Figure 7.** <sup>222</sup>Rn, H<sub>2</sub>, and CO during 1 week of September 2007. Four nocturnal anticorrelations between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn are shown. CO does not follow a similar pattern. Bottom axis gives hours and also gives dates as day.month.year.

H<sub>2</sub> a mean value of 533 ppb with a peak-to-peak amplitude of 30 ppb, and for CO 132 ppb with a peak-to-peak amplitude of 40 ppb. These patterns and values agree with the seasonal cycle observed in the Northern Hemisphere [Novelli *et al.*, 1999; Simmonds *et al.*, 2000] for remote sites. For example, air sampled in flasks at Mace Head and analyzed at LSCE (grey diamonds in Figure 4) show a mean H<sub>2</sub> value of 539 ± 30 ppb.

#### 4. Source and Sink Analysis

##### 4.1. H<sub>2</sub> Soil Sink Estimation

[16] We estimate the soil uptake of H<sub>2</sub> using the radon tracer method. This method has been used in many studies before to estimate the emissions of other trace gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O at continental stations [Levin *et al.*, 1999; Schmidt *et al.*, 2001] or at coastal stations such as Mace Head [Biraud *et al.*, 2000; Messenger *et al.*, 2008]. Hammer and Levin [2009] applied this method for the first time to infer the H<sub>2</sub> uptake by soils. We described this approach, as it is adjusted to the site of Gif-sur-Yvette. H<sub>2</sub> has a removal rate in soil that can be estimated using a simple one-dimensional approach; assuming that it is released from the atmosphere at a constant rate  $J_{H_2}$  in a well-mixed layer of height  $H$ , we can write the temporal variation of its concentration as

$$\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta t} = \frac{J_{H_2}}{H}. \quad (3)$$

The same can be written for <sup>222</sup>Rn with an additional radioactive decay term.

$$\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t} = \frac{J_{Rn}}{H} - \lambda_{Rn} C_{Rn}. \quad (4)$$

[17] If we combine the two, we eliminate the boundary layer height,

$$J_{H_2} = J_{Rn} \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}} \left( 1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}} \right). \quad (5)$$

$J_{Rn}$  is the mean <sup>222</sup>Rn emission rate of the region of influence,  $\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}}$  is the slope of the linear regression of half-hourly observations between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn and  $(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}})$  is the factor used to correct for <sup>222</sup>Rn radioactive decay. Schmidt *et al.* [2001] showed that during a typical nighttime inversion situation lasting 8–12 h, the change in radon activity as a result of radioactive decay, offset by fresh emission from soil, was only 3–4%. On the basis of this work, we used a correction factor of 0.965. In this approach, the gas fluxes are considered colocated spatially and temporally, with no mixing of air from the free troposphere. The boundary layer height and the gas fluxes are assumed to remain constant during each event. We discuss afterward the limitations of these assumptions. The use of the radon tracer method to infer H<sub>2</sub> soil uptake requires isolated events when the soil uptake is stronger than the anthropogenic emissions. Figure 7 presents several nocturnal inversion events occurring between Sunday and Wednesday, 2 and 5 September 2007. The low and stable boundary layer leads to increasing <sup>222</sup>Rn mixing ratios with maxima around 0500 UTC. Decreasing H<sub>2</sub> values during nighttime indicate that H<sub>2</sub> sinks are stronger than its sources. Carbon monoxide values remain stable demonstrating that the CO sinks and sources are in equilibrium between 1800 and 0500 UTC. After 0500 UTC (0700 local time) during weekdays, traffic begins to increase leading to mixing ratio peaks such as the ones observed on 4 and 5 September for CO and H<sub>2</sub>.

[18] We have developed a method to detect automatically the inversion events. This approach is similar to that of



*Hammer and Levin* [2009] but adjusted to our site Gif-sur-Yvette. The software calculates the H<sub>2</sub>/Rn correlation for every night using a weighted least-squares algorithm. An inversion event is then selected if it fulfills the following criteria.

[19] 1. The correlation between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn must be negative between 2300 and 0400 UTC. This 5-h time window is selected as the most probable to contain inversion events which are characterized by a H<sub>2</sub>/Rn negative correlation. After 2300 UTC, we can consider that the soil sink dominates all sources and sinks since photooxidation is absent and anthropogenic emissions are stabilized to a low level. Moreover, during the night, a stable boundary layer is built up ensuring that no air from the free troposphere is mixing with the boundary layer. After 0400 UTC, with sunrise, this stable boundary layer breaks with mixing up of air from the entrainment zone [Stull, 1988]. With this first criterion, 45% of all nights are selected.

[20] 2. The <sup>222</sup>Rn concentration increase has to be over after 0800 UTC in order to select only nighttime inversion events.

[21] 3. The <sup>222</sup>Rn concentration increase has to be greater than 1 Bq m<sup>-2</sup> in order to be considered significant.

[22] 4. The coefficient of determination should be greater than 0.6.

[23] 5. The error on the H<sub>2</sub>/Rn ratio must be less than 50%.

[24] These last two criteria are chosen to obtain a balance between a high correlation and a significant number of selected events. Outliers are rejected using an iterative three-sigma filter. The most stringent criterion is the one based upon the value of the coefficient of determination which rejects two thirds of the data remaining after the previous filters. The combination of the criteria leads to a retention of only 5% of all nights. As a consequence of this stringent selection procedure, we can consider that we fulfill the inherent conditions of the aforementioned hypotheses. During the period chosen, negative flux of H<sub>2</sub> and positive flux of <sup>222</sup>Rn both originate from the soil and can be considered as spatially and temporally colocated. As the boundary layer is low and stable, there is no mixing of free air and the boundary layer height remains the same. H<sub>2</sub> soil uptake and <sup>222</sup>Rn exhalation rate depend on soil properties that are constant for a given place but are dependent on meteorological conditions. Because we choose a narrow time window of 5 h, we consider that the atmospheric conditions do not change dramatically and, therefore, that the gas fluxes remain constant during this period.

[25] As mentioned previously in section 2.4, <sup>222</sup>Rn is emitted by soils and therefore, its emission rate is dependent on the soil nature. Combining the soil texture map of Zöbeler [1986] and the mean <sup>222</sup>Rn fluxes estimated by Jutzi [2001] for each texture, we can infer a mean <sup>222</sup>Rn exhalation rate for Ile-de-France of  $66 \pm 23$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Servant [1964], then Y. Ishimori (personal communication, 2002), measured the <sup>222</sup>Rn flux at different locations close to our sampling site with closed chamber techniques. Servant [1964] performed measurements during the years 1958/1959 at regular intervals and inferred a mean value of  $52.4 \pm 16$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> with important seasonal variations between 2 Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> in winter when soils were flooded and 80 Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> in summer [Servant, 1964]. Y. Ishimori (personal communication, 2002) conducted his experiment during May 2002

and found a mean value of  $61.3 \pm 14.1$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, which corresponds to the value found by Servant [1964] for the same month ( $63.9$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Using an alternate method to infer the <sup>222</sup>Rn flux based upon the variation of the boundary layer height, Messenger *et al.* [2008] determined a mean flux of  $J_{Rn} = 48.6 \pm 18.4$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> using ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) boundary layer heights and <sup>222</sup>Rn concentrations from the years 2002 to 2008. Finally, Szegvary *et al.* [2009] used gamma dose rate to infer the radon flux for Europe in 2006 and found for Gif-sur-Yvette and its surroundings a mean value of  $41.6$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> with a seasonal amplitude of 6%. For the Heidelberg region, a mean value of  $55$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> was inferred with a seasonal amplitude of 8% [Szegvary *et al.*, 2009]. A large number of flux measurements in the surroundings of Heidelberg, summarized by Schüßler [1996], led to greater seasonal amplitude amounting to 25%. Szegvary *et al.* [2009] explained this difference on the basis of the prevailing conditions for 2006, with drier winter and wetter summer months than usual in large parts of Europe, causing a smaller than usual seasonal amplitude. A second explanation is the fact that their model is only based upon spatial variations. Therefore, for Gif-sur-Yvette, the seasonal amplitude is estimated to be of the same order of magnitude than the one of Heidelberg. All the values found are in agreement within the range of uncertainties. We therefore calculate the H<sub>2</sub> soil uptake using a mean value of  $52$  Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> with a seasonal cycle amplitude of +25% in summer and -25% in winter for the <sup>222</sup>Rn flux.

[26] Deposition velocity is inferred from the flux by

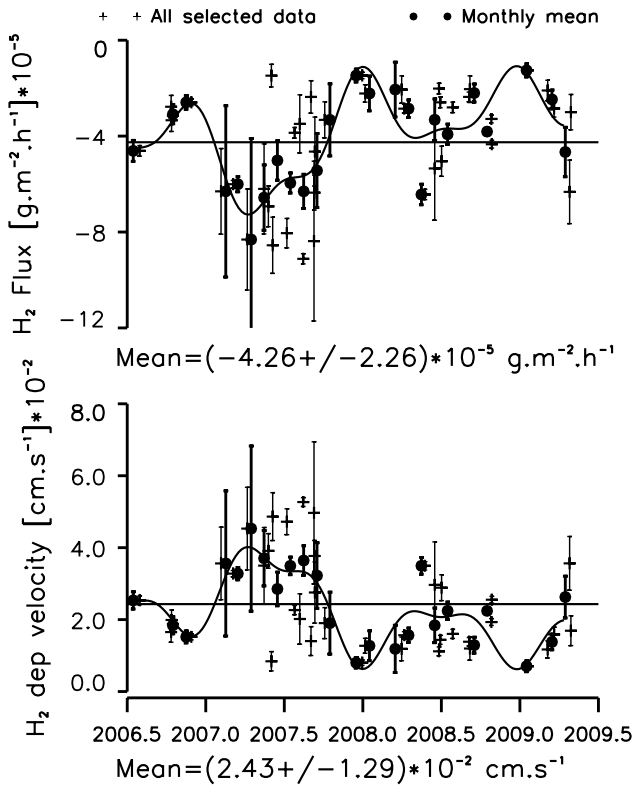
$$v_d = \frac{J_{H_2}}{C_{H_2}} \quad (6)$$

with  $C_{H_2}$  the mean H<sub>2</sub> concentration of the month.

[27] As shown in Figure 8, events are found throughout the entire year but in winter/spring they are very rare. A seasonal pattern can be observed with minimum fluxes in winter and maximum fluxes in summer/autumn. The amplitude of this seasonal cycle is between 30 and 50% of the annual mean depending on the year. The winter values are similar but there is a great difference within the spring/summer values with high deposition velocity in spring/summer 2007. This could be due to the warm spring that France experienced this year. Flux values range from 0 to  $-9 \times 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> with a mean value of  $-4.26 \times 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. For the deposition velocity, a mean value of  $2.43 \pm 1.29 \times 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup> is inferred. As stated previously, the selected events represent time periods when H<sub>2</sub> soil sink is stronger than H<sub>2</sub> sources. During the night, photooxidation does not take place anymore. Nevertheless, anthropogenic emissions, even if reduced can still be of importance. The flux estimated with the radon tracer method will be then composed of the soil uptake flux and the emission flux,

$$J_{tot} = J_{H_2,emi} + J_{H_2,sink}. \quad (7)$$

Until now, no emission inventory of anthropogenic H<sub>2</sub> has been available. We estimate this emission flux  $J_{H_2,emi}$  by scaling the CO emissions for the region during the night. Anthropogenic nighttime CO emissions around Gif-sur-Yvette were estimated to be  $4.03 \times 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>



**Figure 8.** (top) H<sub>2</sub> soil sink flux and (bottom) the deposition velocity. Crosses represent all values, circle shapes plot the monthly means, and the black line fits these monthly means. Bottom axis gives decimal dates.

[Thiruchittampalam and Köble, 2004]. The nocturnal H<sub>2</sub> emission flux can be then estimated by applying the mean H<sub>2</sub>/CO emission ratio of 0.034 g(H<sub>2</sub>)/g(CO) (0.47 mole/mole; see section 4.2) to the nocturnal CO flux of  $4.03 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . The mean nighttime H<sub>2</sub> emission flux density is thus estimated as  $0.14 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . As already shown by Hammer and Levin [2009] for Heidelberg, we found for Gif-sur-Yvette that the nocturnal H<sub>2</sub> emissions from traffic of  $0.14 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  have only a minor influence. They amount to 3% on the net H<sub>2</sub> flux of  $-4.26 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Therefore, no additional corrections for the H<sub>2</sub> emissions by traffic are applied to the net H<sub>2</sub> uptake flux estimate.

[28] The catchment area of our measurements is derived from mean wind velocities during the nighttime period of 5 h when inversion events were selected with the radon tracer method. Maximum wind speed under these conditions is  $3.3 \text{ m s}^{-1}$  leading to a maximum catchment area of about 60 km radius around the sampling site.

[29] In equation (5), the uncertainties on the H<sub>2</sub> flux come from the estimation of the <sup>222</sup>Rn flux and from the regression H<sub>2</sub>/Rn. As seen above, <sup>222</sup>Rn flux is known with an uncertainty of  $\approx 25\%$ . As the mean uncertainty of the slopes is  $\pm 15\%$ , the overall uncertainty of each inversion event amounts to 35%. Moreover, with the radon tracer method, zero or very weak deposition velocity cannot be detected as there will be no negative peaks of H<sub>2</sub> to calculate a regression. Our deposition velocities therefore represent upper limit estimates.

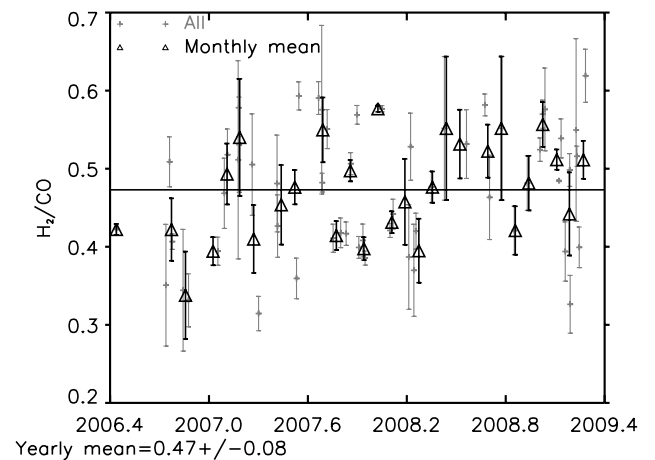
## 4.2. Estimation of the H<sub>2</sub> Source From Traffic

[30] Figure 6 indicates that the diurnal cycles of H<sub>2</sub> and CO are strongly correlated, with peaks during morning and evening rush hours. Correlation between H<sub>2</sub> and CO is calculated using a weighted least-squares algorithm for each weekday between 0500 and 0730 UTC to select the morning traffic peak. As an additional criterion, we choose only events with positive correlation and with a coefficient of determination greater than 0.6. For about 50% of the days fulfilling these criteria, we calculate a mean H<sub>2</sub>/CO ratio of 0.33. Hammer et al. [2009] have shown that this simple H<sub>2</sub>/CO ratio calculation was inaccurate because the air sampled is not only influenced by car exhaust gases; the H<sub>2</sub> mixing ratio is lowered by the H<sub>2</sub> soil sink. Moreover, with the morning breakup of the stable nocturnal boundary layer, air masses from the entrainment zone, with different H<sub>2</sub> and CO concentrations mix with the boundary layer air masses. Hammer et al. [2009] applied corrections which led to a higher H<sub>2</sub>/CO ratio in closer agreement to the ratio measured directly out of car exhausts (see Vollmer et al. [2007] and Table 3). To correct the H<sub>2</sub>/CO ratio for our site, we select mornings when <sup>222</sup>Rn concentrations do not decrease before 0730 UTC (0630 UTC in summer) showing that the boundary layer is still stable and that there has been no entraining air mixed with ground air masses. The total H<sub>2</sub> flux ( $J_{H_2\text{tot}}$ ) is then composed of a negative flux ( $J_{H_2\text{sink}}$ ) and of a positive one ( $J_{H_2\text{emi}}$ ).  $J_{H_2\text{sink}}$  is due to the soil sink that we know from the preceding study (see section 4.1).  $J_{H_2\text{emi}}$  comes from the car exhaust and it is the flux that we want to estimate. The total flux can be written as

$$J_{H_2\text{tot}} = J_{H_2\text{sink}} + J_{H_2\text{emi}}. \quad (8)$$

The corrected H<sub>2</sub>/CO ratio can be then written as

$$\begin{aligned} \frac{C_{H_2}}{C_{CO}} &= \frac{J_{H_2}}{J_{CO}} = \frac{J_{H_2\text{tot}} - J_{H_2\text{sink}}}{J_{CO}} = \frac{J_{H_2\text{tot}} \left(1 - \frac{J_{H_2\text{sink}}}{J_{H_2\text{tot}}}\right)}{J_{CO}} \\ &= \frac{C_{H_2\text{tot}}}{C_{CO}} \left(1 - \frac{J_{H_2\text{sink}}}{J_{H_2\text{tot}}}\right), \end{aligned} \quad (9)$$



**Figure 9.** H<sub>2</sub>/CO ratio calculated for morning rush hour is plotted against time. The grey crosses plot all the data. The black triangles plot the monthly means. Bottom axis gives decimal dates.

**Table 1.** Hydrogen Deposition Velocity Classified by Ecosystem Type<sup>a</sup>

Ecosystem	Deposition Velocity (10 <sup>-2</sup> cm s <sup>-1</sup> )		References
	Range	Mean	
Desert	1–1.6	1.3	<i>Conrad and Seiler</i> [1985]
Suburban	0.5–4.6	2.9	<i>Gerst and Quay</i> [2001], <i>Steinbacher et al.</i> [2007], <i>Lallo et al.</i> [2008], and <i>Hammer and Levin</i> [2009], this study
Temperate grass and shrubland	1–9.6	3.9	<i>Liebl and Seiler</i> [1976], <i>Conrad and Seiler</i> [1980], <i>Schmidt et al.</i> [1980], <i>Förstel</i> [1986, 1988], <i>Hurst et al.</i> [1996], <i>Gerst and Quay</i> [2001], and <i>Lallo et al.</i> [2008]
Agricultural land	0.3–33	4.0	<i>Liebl and Seiler</i> [1976], <i>Schmidt et al.</i> [1980], <i>Conrad and Seiler</i> [1985], <i>Förstel</i> [1986, 1988], <i>Yonemura et al.</i> [1999, 2000a], and <i>Constant et al.</i> [2008]
Forest	2–22	7.7	<i>Liebl and Seiler</i> [1976], <i>Schmidt et al.</i> [1980], <i>Förstel</i> [1986, 1988], <i>Förstel and Fuhr</i> [1992], <i>Yonemura et al.</i> [2000a], <i>Gerst and Quay</i> [2001], <i>Rahn et al.</i> [2002], and <i>Lallo et al.</i> [2008]

<sup>a</sup>From *Ehhalt and Rohrer* [2009].

where  $J_{H_2\text{sink}} = -4.26 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  as estimated in section 4.1 and  $\frac{C_{H_2\text{tot}}}{C_{CO}}$  is the ratio directly calculated each day with the linear regression between 0500 and 0730 UTC. The H<sub>2</sub> flux ( $J_{H_2\text{tot}}$ ) is calculated as described in section 4.1 using the radon tracer method between 0500 and 0730 UTC during the morning traffic peak. Selecting the mornings when the boundary layer has not broken before 0730 UTC and when the correlation between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn is positive with a coefficient of determination greater than 0.6 results in the retention of only 5% of the mornings.

[31] Figure 9 shows the H<sub>2</sub>/CO molar ratio variations for the whole period. It varies between 0.3 and 0.6. Our best estimate for the mean H<sub>2</sub>/CO molar ratio from traffic is  $0.47 \pm 0.08$ , thereby a 30% augmentation compared to the previous uncorrected estimation. The main uncertainty in the estimation of the H<sub>2</sub>/CO ratio comes from the uncertainties of the H<sub>2</sub>/CO slopes of  $\pm 14\%$  and from the correction for the soil uptake due to the uncertainty in the <sup>222</sup>Rn flux value, which we estimated to be approximately 25%. The overall uncertainty on each H<sub>2</sub>/CO molar ratio thus amounts to  $\approx 35\%$ .

## 5. Discussion

### 5.1. H<sub>2</sub> Soil Uptake

[32] Table 1 gives an overview of the H<sub>2</sub> soil deposition velocities reported in the literature classified by ecosystem type. All estimated values range from 0 to  $33 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . This large range highlights the high temporal and spatial dependence of the H<sub>2</sub> soil uptake. The lower deposition velocity are found in desertic soil, highlighting the fact that minimum humidity is needed to activate the enzymatic activity. Grass land and arable fields show a comparable deposition velocity around  $4 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . In suburban areas, the deposition velocity is slightly lower than for grass lands, probably owing to the presence of sealed surfaces. The highest deposition velocity is found for forest soil.

[33] Table 2 focuses on the suburban sites. The close agreement between the chamber measurements performed by *Schmitt et al.* [2009] and the flux inferred with the Radon Tracer Method by *Hammer and Levin* [2009] at Heidelberg

suggests that the different values are not biased by the choice of method. The mean value of  $2.4 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  from this study agrees well with the mean value found by *Hammer and Levin* [2009] ( $3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ) and *Schmitt et al.* [2009] ( $3.1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ) for the suburban area of Heidelberg. Dübendorf catchment area, another suburban area, exhibits a weaker deposition velocity between 0.5 and  $1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  [*Steinbacher et al.*, 2007]. This difference may be due to the method used. In the Radon Tracer Method, as both H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn are not emitted by sealed surfaces, the deposition velocity is calculated for free surfaces. In their study, *Steinbacher et al.* [2007] used the boundary layer height to infer the H<sub>2</sub> deposition velocity. This method leads to a flux calculation for the whole area of influence, including the sealed surfaces.

[34] The highest deposition velocities measured in the chamber are only observed for dry soils with low moisture content (less than 15% water). This is coherent with the seasonal cycle emphasized by *Hammer and Levin* [2009] and the present study, with maximum values during summer/autumn when the soils exhibits low moisture contents. The amplitude of the seasonal cycle found for Gif-sur-Yvette (30–50% of the annual mean) is similar to the 25% of the annual mean found by *Hammer and Levin* [2009] at Heidelberg.

### 5.2. H<sub>2</sub>/CO Ratio From Traffic

[35] Emission ratios from traffic sources reported in the literature are summarized in Table 3. The molar H<sub>2</sub>/CO ratios vary between 0.31 and 0.59. The ratios measured directly from the car exhausts in a tunnel near Zürich and in Heidelberg compare very well with each other [*Vollmer et*

**Table 2.** Hydrogen Deposition Velocity in Suburban Areas

Reference	Deposition Velocity (10 <sup>-2</sup> cm s <sup>-1</sup> )		Method
	Range	Mean	
<i>Steinbacher et al.</i> [2007]	0.5–1		Boundary layer
<i>Schmitt et al.</i> [2009]	1–8		Chamber
<i>Hammer and Levin</i> [2009]	1–8	3.0	Radon tracer
This study	0.6–6.0	2.4	Radon tracer

**Table 3.** Hydrogen to Carbon Monoxide Ratio<sup>a</sup>

Study	Period	Location	Molar H <sub>2</sub> /CO (Uncorrected)	Molar H <sub>2</sub> /CO (Corrected)
<i>Novelli et al.</i> [1999]	1989	Boulder, Colorado	0.59	n.d.
Y. Tohjima cited by <i>Novelli et al.</i> [1999]	1995	Tsukuba, Japan	0.49	n.d.
<i>Barnes et al.</i> [2003]	1996–1998	Harvard forest	0.396	n.d.
<i>Steinbacher et al.</i> [2007]	2002–2005	Dübendorf, Zürich	0.33 ± 0.001	n.d.
<i>Vollmer et al.</i> [2007]	Nov 2004 to Jan 2005	Highway tunnel, Zürich	0.48 ± 0.12	0.48 ± 0.12
<i>Hammer et al.</i> [2009]	2006–2007	Source samples, Heidelberg	0.448 ± 0.003	0.448 ± 0.003
<i>Hammer et al.</i> [2009]	2005–2007	Heidelberg urban setting, rush hours	0.40 ± 0.06	0.46 ± 0.07
<i>Hammer et al.</i> [2009]	2005–2007	Heidelberg urban setting, pollution events	0.31 ± 0.05	0.48 ± 0.07
This study	2006–2009	Gif-sur-Yvette, rush hour	0.33 ± 0.06	0.47 ± 0.09

<sup>a</sup>Here n.d. denotes no data.

*al.*, 2007; *Hammer et al.*, 2009]. The emission ratio at Gif-sur-Yvette, once corrected for the sink activity, is in very good agreement with the aforementioned ratios and with the ratio calculated with the same method by [*Hammer et al.*, 2009]. The uncorrected value at Gif-sur-Yvette compares well with the uncorrected one at Heidelberg and Dübendorf. This confirms that for Gif-sur-Yvette and Heidelberg, not only is the traffic fleet similar but also the H<sub>2</sub> soil uptake is of the same amplitude. If we consider only the ratios from measurements taken directly out of the car exhaust and the corrected ratios, we obtain a mean value of  $0.47 \pm 0.12$ . This ratio is 20% lower than the one measured in Boulder given by *Novelli et al.* [1999]. It agrees nevertheless very well with another value given by Y. Tohjima in the paper by *Novelli et al.* [1999] for a Japanese site in 1995. The evolution of the car fleet from 1989 to the present, and the car fleet differences between countries may explain these differences. However, as the ratio given by *Novelli et al.* [1999] is widely used in global H<sub>2</sub> budget [*Haughustaine and Ehhalt*, 2002], this may imply an overestimation of actual fossil fuel emissions of up to 20%.

## 6. Conclusion

[36] Measurements of H<sub>2</sub>, CO and <sup>222</sup>Rn have been performed semicontinuously at Gif-sur-Yvette since June 2006. These are the first long-term H<sub>2</sub> measurements in France. The inferred H<sub>2</sub> and CO mean daily cycles are strongly correlated during rush hours, highlighting the clear influence of nearby traffic. Through the analysis of our data, we can capture short-term pollution events as well as long-term trends, which are essential in order to be able to observe any changes in emissions resulting from an H<sub>2</sub>-based economy. The molecular hydrogen soil sink was estimated using the radon tracer method and, after the selection of appropriate events, a deposition velocity of  $2.4 \pm 1.3 \times 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup> was determined. The H<sub>2</sub>/CO ratio from traffic was estimated by calculating the H<sub>2</sub>/CO regression during the morning rush hour. This ratio was found to be  $0.47 \pm 0.08$  after correcting for the influence of soil uptake. Neglecting this sink was shown to lead to a difference of 30% in the estimated ratio. Values for H<sub>2</sub> deposition velocity and the transportation source show good agreement with literature data from suburban sites. Nevertheless, it highlights the discrepancy between the widely used H<sub>2</sub>/CO ratio from *Novelli et al.* [1999] and the latest studies, suggesting that fossil fuel emissions could be

overestimated by up to 20%. The lack of global H<sub>2</sub>/CO ratio estimates prevent us from being able to draw any conclusions on these differences. Further studies on various sampling sites especially outside western Europe are required to be able to draw an accurate map of the H<sub>2</sub>/CO ratio. Monitoring H<sub>2</sub> and the evolution of the H<sub>2</sub>/CO ratio as we did in this study allows better comprehension of the H<sub>2</sub> budget and of its interaction with the main greenhouse gases such as methane and carbon monoxide. Modeling studies taking into account the new H<sub>2</sub>/CO ratios and soil deposition velocities are required if we want to a better description of the molecular hydrogen cycle.

[37] **Acknowledgments.** We gratefully thank Mathilde Grand for performing the flasks and in situ analyses and Adrien Royer and Victor Kazan for the Radon measurements. Ludmilla Klenov is acknowledged for the treatment of all the data. We kindly thank Philippe Ciais and Yves Balkanski for their critical comments and improvements on the manuscript. Rona Thompson is gratefully thanked for her help in correcting the syntax and spelling. This work was carried out under the auspices of the 6th EU framework program FP6-2005-Global-4 “EUROHYDROS—A European Network for Atmospheric Hydrogen Observations and Studies.” RAMCES is funded by INSU and CEA.

## References

- Barnes, D. H., S. C. Wofsy, B. P. Fehla, E. W. Gottlieb, J. W. Elkins, G. S. Dutton, and P. C. Novelli (2003), Hydrogen in the atmosphere: Observations above a forest canopy in a polluted environment, *J. Geophys. Res.*, **108**(D6), 4197, doi:10.1029/2001JD001199.
- Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain, and S. G. Jennings (2000), European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, **105**(D1), 1351–1366.
- Conrad, R., and W. Seiler (1980), Contribution of hydrogen production by biological nitrogen fixation to the global hydrogen budget, *J. Geophys. Res.*, **85**(C10), 5493–5498.
- Conrad, R., and W. Seiler (1981), Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes, *Soil Biol. Biochem.*, **13**(1), 43–49.
- Conrad, R., and W. Seiler (1985), Influence of temperature, moisture, and organic carbon on the flux of H<sub>2</sub> and CO between soil and atmosphere: Field studies in subtropical regions, *J. Geophys. Res.*, **90**(D3), 5699–5709.
- Constant, P., L. Poissant, and R. Villemur (2008), Annual hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide concentrations and surface to air exchanges in a rural area (Québec, Canada), *Atmos. Environ.*, **42**(20), 5090–5100.
- Direction Régionale de l'Équipement d'Ile-de-France (2004), EGT 2001–2002: La mobilité des franciliens en quelques chiffres, report, 43 pp., Doc. Fr., Paris.
- Ehhalt, D. H., and F. Rohrer (2009), The tropospheric cycle of H<sub>2</sub>: A critical review, *Tellus, Ser. B*, **61**, 500–535.
- Ehhalt, D. H., U. Schmidt, and L. E. Heidt (1977), Vertical profiles of molecular hydrogen in the troposphere and stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **82**(37), 5907–5911.

- Förstel, H. (1986), Uptake of elementary tritium by the soil, *Radiat. Prot. Dosim.*, 16(1–2), 75–81.
- Förstel, H. (1988), HT to HTO conversion in the soil and subsequent tritium pathway: Field release data and laboratory experiments, *Fusion Technol.*, 14, 1241–1246.
- Förstel, H., and F. Fuhr (1992), Trockene Deposition von Tritium in den Boden, in *Forschungszentrum Jülich Annual Report*, pp. 45–51, Forsch. Jülich, Jülich.
- Gerst, S., and P. Quay (2001), Deuterium component of the global molecular hydrogen cycle, *J. Geophys. Res.*, 106(D5), 5021–5029.
- Global Atmosphere Watch (2007), Expert group recommendations, paper presented at 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques, World Meteorol. Org., Geneva.
- Guo, R., and R. Conrad (2008), Extraction and characterization of soil hydrogenases oxidizing atmospheric hydrogen, *Soil Biol. Biochem.*, 40(5), 1149–1154, doi:10.1016/j.soilbio.2007.12.007.
- Hammer, S., and I. Levin (2009), Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in Heidelberg (south-west Germany), *Tellus, Ser. B*, 61, 556–565.
- Hammer, S., F. Vogel, M. Kaul, and I. Levin (2009), The H<sub>2</sub>/CO ratio of emissions from combustion sources: Comparison of top-down with bottom-up measurements in south-west Germany, *Tellus, Ser. B*, 61, 547–555, doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00418.x.
- Hauglustaine, D. A., and D. H. Ehhalt (2002), A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 107(D17), 4330, doi:10.1029/2001JD001156.
- Hurst, D. F., P. S. Bakwin, C. Zhao, K. J. Davis, and R. M. Teclaw (1996), Landscape-scale surface fluxes of methane and hydrogen in a North American boreal lowland and wetland forest, *Eos Trans. AGU*, 77(46), Fall Meet. Suppl., Abstract A42-D06.
- Jacobson, M. Z. (2008), Effects of wind-powered hydrogen fuel cell vehicles on stratospheric ozone and global climate, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L19803, doi:10.1029/2008GL035102.
- Jordan, A. (2007), The eurohydros calibration scale for hydrogen, paper presented at 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques, World Meteorol. Org., Geneva.
- Jutzi, S. (2001), Verteilung der Boden-<sup>222</sup>Radon-Exhalation in Europa, thesis, Inst. für Umweltphysik, Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany.
- Khalil, M. A. K., and R. A. Rasmussen (1990), Global increase of atmospheric molecular hydrogen, *Nature*, 347, 743–745, doi:10.1038/347743a0.
- Lallo, M., T. Aalto, T. Laurila, and J. Hatakka (2008), Seasonal variations in hydrogen deposition to boreal forest soil in southern Finland, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04402, doi:10.1029/2007GL032357.
- Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt, and D. E. Worthy (1999), Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3447–3456.
- Liebl, K. H., and W. Seiler (1976), CO and H<sub>2</sub> destruction at the soil surface, in *Microbial Production and Utilization of Gases*, edited by H. G. Schlegel, G. Gottschalk, and N. Pfennig, pp. 215–229, Akad. der Wiss., Göttingen, Germany.
- Messenger, C., M. Schmidt, M. Ramonet, P. Bousquet, P. Simmonds, A. Manning, V. Kazan, G. Spain, S. G. Jennings, and P. Ciais (2008), Ten years of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and N<sub>2</sub>O fluxes over western Europe inferred from atmospheric measurements at Mace Head, Ireland, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 8, 1191–1237.
- Novelli, P. C., J. W. Elkins, and L. P. Steele (1991), The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 96(D7), 13,109–13,121.
- Novelli, P. C., P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers, and J. W. Elkins (1999), Molecular hydrogen in the troposphere- global distribution and budget, *J. Geophys. Res.*, 104(D23), 30,427–30,444.
- Polian, G., G. Lambert, B. Ardouin, and A. Jegou (1986), Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas, *Tellus, Ser. B*, 38, 178–189.
- Price, H., L. Jaegle, A. Rice, P. Quay, P. C. Novelli, and R. Gammon (2007), Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content: Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations, *J. Geophys. Res.*, 112, D22108, doi:10.1029/2006JD008152.
- Rahn, T., J. M. Eiler, N. Kitchen, J. E. Fessenden, and J. T. Randerson (2002), Concentration and  $\delta$ D of molecular hydrogen in boreal forests: Ecosystem-scale systematics of atmospheric H<sub>2</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, 29(18), 1888, doi:10.1029/2002GL015118.
- Schery, S. D., D. H. Gaeddert, and M. H. Wilkening (1984), Factors affecting exhalation of radon from a gravelly sandy loam, *J. Geophys. Res.*, 89(5), 7299–7309.
- Schmidt, M., H. Glatzel-Mattheier, H. Sartorius, D. E. Worthy, and I. Levin (2001), Western european N<sub>2</sub>O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 106, 5507–5516.
- Schmidt, U. (1978), The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 83(C2), 941–946.
- Schmidt, U., G. Kulassa, and E. P. Roth (1980), The atmospheric H<sub>2</sub> cycle, in *Atmospheric Ozone and its Variation and Human Influences*, edited by M. Nicolet and A. C. Aikin, p. 307–322, U.S. Dep. of Transp., Washington, D. C.
- Schmitt, S., A. Hanselmann, U. Wollschläger, S. Hammer, and I. Levin (2009), Investigation of parameters controlling the soil sink of atmospheric molecular hydrogen, *Tellus, Ser. B*, 61, 416–423.
- Schüßler, W. (1996), Effektive Parameter zur Bestimmung des Gasaustauschs zwischen Boden und Atmosphäre, Ph.D. thesis, Inst. für Umweltphysik, Univ. Heidelberg, Germany.
- Servant, J. (1964), Le radon et ses dérivés à vie courte dans la basse atmosphère, thesis, Univ. de Paris, Paris.
- Simmonds, P., V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain, and S. G. Jennings (2000), European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.*, 105(D1), 1351–1366.
- Smith-Downey, N. V., J. T. Randerson, and J. M. Eiler (2006), Temperature and moisture dependence of soil H<sub>2</sub> uptake measured in the laboratory, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L14813, doi:10.1029/2006GL026749.
- Steinbacher, M., A. Fischer, M. K. Vollmer, B. Buchmann, S. Reimann, and C. Hueglin (2007), Perennial observations of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) at a suburban site in Switzerland, *Atmos. Environ.*, 41(10), 2111–2124.
- Stull, R. B. (1988), *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Springer, New York.
- Szegvary, T., F. Conen, and P. T. Ciais (2009), European <sup>222</sup>Rn inventory for applied atmospheric studies, *Atmos. Environ.*, 43(8), 1536–1539.
- Thiruchittampalam, B., and R. Köble (2004), European emissions map, map, Inst. of Energy, Econ. and the Rational Use of Energy, Univ. of Stuttgart, Stuttgart, Germany.
- Vollmer, M. K., N. Juergens, M. Steinbacher, S. Reimann, M. Weilenmann, and B. Buchmann (2007), Road vehicle emissions of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) from a tunnel study, *Atmos. Environ.*, 41(37), 8355–8369.
- Whittlestone, S., and W. Zahorowski (1998), Baseline <sup>222</sup>Rn detectors for shipboard use: Development and deployment in the first aerosol characterisation experiment (ACE 1), *J. Geophys. Res.*, 103(D13), 16,743–16,751.
- Yonemura, S., S. Kawashima, and H. Tsuruta (2000a), Carbon monoxide, hydrogen, and methane uptake by soils in a temperate arable field and a forest, *J. Geophys. Res.*, 105(D11), 14,347–14,362.
- Yonemura, S., M. Yokozawa, S. Kawashima, and H. Tsuruta (2000b), Model analysis of the influence of gas diffusivity in soil on CO and H<sub>2</sub> uptake, *Tellus, Ser. B*, 52, 919–933, doi:10.1034/j.1600-0889.2000.d01-2.x.
- Yonemura, Y., S. Kawashima, and H. Tsuruta (1999), Continuous measurements of CO and H<sub>2</sub> deposition velocities onto an andisol: uptake control by soil moisture, *Tellus, Ser. B*, 51, 688–700.
- Zahorowski, W., S. D. Chambers, and A. Henderson-Sellers (2004), Ground-based radon-222 observations and their application to atmospheric studies, *J. Environ. Radioact.*, 76(1–2), 3–33.
- Zobler, L. (1986), A world soil file for global climate modelling, *NASA Tech. Memo.* 87802, 32 pp.

P. Bousquet, M. Ramonet, M. Schmidt, and C. Yver, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA, UVSQ, CNRS, Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette, France. (camille.yver@lscce.ipsl.fr)

W. Zahorowski, ANSTO Environment, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia.



## 2 Le site de la haute tour de Trainou

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la tour de Trainou. Les principaux résultats sont les suivants :

- Depuis octobre 2008, [H<sub>2</sub>] et [CO] sont mesurées de façon quasi-continue à 50, 100 et 180 m. [<sup>222</sup>Rn] est mesurée à 180 m depuis mai 2009.
- Les concentrations de H<sub>2</sub> varient entre 400 et 700 ppb, celles de CO entre 100 et 600 ppb et celles de <sup>222</sup>Rn entre 0 et 30 Bq m<sup>-3</sup>.
- Le cycle saisonnier de [H<sub>2</sub>] et de [CO] présente les variations attendues pour l'hémisphère nord. Les concentrations de fond sont en accord avec celles de Gif-sur-Yvette et celles de Mace Head.
- La méthode Radon et un modèle à une boîte ont permis de calculer une vitesse moyenne de dépôt de  $2.5 \pm 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  avec une amplitude saisonnière de 20%.
- L'étude d'évènements où [H<sub>2</sub>] et [CO] sont fortement corrélées a permis de calculer un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO de  $0.29 \pm 0.12$  qui reflète le mélange de sources échantillonnées à Trainou.

### 2.1 Introduction

La tour de Trainou est située à  $\approx 100$  km au sud de Paris et à  $\approx 15$  km au nord-est d'Orléans (350 000 habitants). Cinq villages ( $< 2000$  habitants) l'entourent. Le reste du terrain est partagé entre la forêt d'Orléans et des terres agricoles. Les masses d'air viennent principalement du sud-ouest et du nord-est. Cette station a été instrumentée sur trois niveaux (50, 100 et 180 m) en 2007 dans le cadre du projet CHIOTTO pour la mesure de [CO<sub>2</sub>], [CO], [CH<sub>4</sub>], [N<sub>2</sub>O] et [SF<sub>6</sub>] [Messenger, 2007]. La mesure de [H<sub>2</sub>] a été ajoutée en octobre 2008 dans le cadre du projet EUROHYDROS [Engel, 2009]. Depuis mai 2009, [<sup>222</sup>Rn] à 180 m est également mesuré. Dans le cadre de ce projet, plusieurs articles portant sur des stations de mesure ont déjà été publiés [Steinbacher et collab., 2007; Hammer et Levin, 2009; Hammer et collab., 2009; Aalto et collab., 2009; Grant et collab., 2010a,b]. Cependant, ces études se sont toutes portées sur des stations périurbaines ou dans le cas de Grant et collab. [2010b], sur la station maritime de Mace Head. À l'exception de Barnes et collab. [2003] qui ont mesuré [H<sub>2</sub>] au-dessus de la forêt d'Harvard, Massachussets, il n'y a pas à ma connaissance d'autre étude des concentrations de H<sub>2</sub> dans une zone continentale rurale. De plus, la mesure de [H<sub>2</sub>] à trois niveaux nous donne accès aux gradients de concentration, ce qui, entre autres, nous donne une méthode de calcul de la vitesse de dépôt de H<sub>2</sub>. Enfin, dans le cadre de la modélisation, les hautes tours de mesure sont une alternative aux stations d'altitude qui sont en général mal représentées à cause de l'influence de la topographie sur les masses d'air. Avec les tours, il n'y a plus de problème de topographie et on a tout de même accès à des mesures dans la troposphère libre. À Trainou, je me suis intéressée au dépôt de H<sub>2</sub> mais également aux émissions anthropiques. Pour rappel, la production photochimique, les émissions anthropiques, les feux de biomasse et la fixation de l'azote sont les sources de H<sub>2</sub>. Elles sont compensées par deux puits : l'oxydation par le radical OH et le dépôt dans le sol qui est le puits le plus important mais aussi le moins bien estimé. Le dépôt de H<sub>2</sub> a été estimé comme à

Gif-sur-Yvette en utilisant la méthode Radon (cf. Équation 2.1).

$$J_{H_2} = J_{Rn} \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}}\right) \quad (2.2)$$

Brièvement, le flux de H<sub>2</sub> est calculé entre 23:00 et 04:00 UTC chaque nuit. La pente de la corrélation entre [H<sub>2</sub>] et [<sup>222</sup>Rn] à 180 m doit être négative et le coefficient de corrélation supérieur à 0.6. Ainsi, on peut raisonnablement faire l'hypothèse que le flux mesuré est uniquement celui dû au dépôt de H<sub>2</sub>. Pour appuyer cette hypothèse, j'ai calculé le flux anthropique de H<sub>2</sub> à partir des émissions de CO. Il représente moins de 1% du flux calculé et a donc été négligé. Une seconde méthode a été appliquée pour calculer le dépôt de H<sub>2</sub>. J'ai utilisé les mesures de [H<sub>2</sub>] à 50 et 180 m dans un modèle simple à une boîte. Dans ce modèle, j'ai supposé que le changement de concentration de H<sub>2</sub> était uniquement dû au dépôt et non à de l'advection. Avec une telle condition, la concentration à 180 m doit rester relativement stable ( $\pm 10$  ppb) tandis que celle à 50 m diminue sous l'effet du dépôt. On peut donc relier le gradient au flux de dépôt par la formule suivante :

$$C_{180} - C_{50m} = -j_{H_2} * \frac{\Delta t}{H} \quad (2.3)$$

avec  $C_{180}$  et  $C_{50m}$  les concentrations de H<sub>2</sub> à 180 et 50 m,  $j_{H_2}$ , le flux de dépôt de H<sub>2</sub>,  $\Delta t$  la durée des mesures (5 heures, comme pour la méthode Radon, entre 23:00 et 04:00 UTC) et  $H$  la hauteur de la boîte, c'est-à-dire la différence entre les deux niveaux de mesure, soit 130 m. Comme à Gif-sur-Yvette, je me suis aussi intéressée aux sources de H<sub>2</sub>. Cependant, contrairement à Gif-sur-Yvette, les cycles diurnes de [H<sub>2</sub>] et [CO] ne sont pas corrélés aux pics de trafic. Cela est probablement dû au fait que Trainou se trouve à proximité d'une autoroute où le trafic est relativement constant au cours de la journée et que la présence des champs et de la forêt alentours dilue le signal. Les émissions de H<sub>2</sub> ont été calculées pendant des événements hivernaux où [CO] et [H<sub>2</sub>] sont fortement corrélées pendant plusieurs jours. Pour chacun de ces événements, une corrélation journalière a été calculée. Les principales conclusions du papier sont résumées ci-après :

- Les observations quasi-continues de [H<sub>2</sub>] présentées dans cet article sont les premières mesures françaises qui nous donnent accès un gradient de concentration avec trois niveaux de mesure.
- Les concentrations en H<sub>2</sub> varient entre 400 et 700 ppb, celles de CO entre 100 et 600 ppb et celles de <sup>222</sup>Rn entre 0 et 30 Bq m<sup>-3</sup>. Le cycle saisonnier de fond a été calculé en utilisant les données de l'après-midi entre 14:00 et 16:00 UTC quand la couche limite est bien mélangée. [H<sub>2</sub>] est maximum au printemps et minimum en automne pendant que le cycle saisonnier de [CO] présente son maximum en hiver et son minimum en été. [<sup>222</sup>Rn] ne présente pas de variations significatives. Les valeurs d'environ 530 ppb pour [H<sub>2</sub>] et de 130 ppb pour [CO] ainsi que la saisonnalité sont en bon accord avec les données de Gif-sur-Yvette et celles de Mace Head (Irlande).
- On n'observe pas de cycle diurne corrélé au trafic. [H<sub>2</sub>] est maximum dans l'après-midi et minimum en fin de nuit sous l'influence de la couche limite et des variations de ces sources. Ce cycle est surtout marqué en été et automne. [CO] est minimum dans l'après-midi quand la couche limite est bien mélangée. En été, les variations du cycle diurne sont presque nulles. [<sup>222</sup>Rn] varie plus en été qu'en hiver et pendant la journée est maximum en fin de matinée (10:00 UTC) et minimum dans l'après-midi (16:00 UTC).
- La méthode Radon et celle du modèle à une boîte ont été appliquées aux données. La vitesse moyenne de dépôt est similaire pour les deux méthodes et vaut  $2.5 \pm 0.9 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup> avec une amplitude saisonnière de 20% dans le cas de la méthode Radon. Dans le cas du

modèle à une boîte, les événements sélectionnés se situent surtout en hiver et au printemps et ne présentent pas de variation saisonnière.

- Les épisodes pendant lesquels  $[H_2]$  et  $[CO]$  sont corrélées ont servi pour estimer le ratio molaire  $H_2/CO$ . Ce dernier, après correction pour le dépôt est estimé à  $0.29 \pm 0.12$ . Cette valeur est plus faible que celle attribuée aux émissions anthropiques (0.47 à Gif-sur-Yvette) et reflète le mélange des sources qui sont échantillonnées à Trainou.



## 2.2 Article

Tellus **000**, 000–000 (0000) Printed 22 September 2010 (Tellus L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X style file v2.2)

# Measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide on the Trainou tall tower

By Camille Yver<sup>1\*</sup>, Martina Schmidt<sup>1</sup>, Philippe Bousquet<sup>1,2</sup> and Michel Ramonet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA, UVSQ, CNRS, Gif-sur-Yvette, 91191-France;* <sup>2</sup>*Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines, 78035-Versailles, France*

(Manuscript received 2010; in final form 2010)

### ABSTRACT

We present two years (October 2008 to September 2010) of in-situ measurements of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO) sampled at the tall tower of Trainou, France (47.96N, 02.11E, 131 masl, sampling height: 50, 100 and 180 m). Radon-222 (<sup>222</sup>Rn) measurements were added in May 2009. Background seasonal cycles, based on afternoon values, exhibit an amplitude of 45 and 60 ppb for H<sub>2</sub> and CO respectively for the three different heights (50, 100 and 180 m above ground). The vertical gradient also shows seasonal variations with a maximum (during the night) of 20 and 45 ppb for H<sub>2</sub> and CO respectively. We also observe diurnal cycles for H<sub>2</sub> and CO for the three different heights. In the afternoon, the mixing ratios at the three different heights are similar and are comparable with maritime background stations, such as Mace Head (Ireland). The diurnal cycle of <sup>222</sup>Rn follows the boundary layer height variations, with maximum values in the morning. Throughout the year but especially in summer and autumn, the H<sub>2</sub> mixing ratio shows nighttime depletion, with the lowest values at 06:00 UTC, due to soil uptake and the low boundary layer height. Using a simple box approach and the Radon-Tracer-Method, the H<sub>2</sub> deposition velocity is calculated for the catchment area of Trainou. We find a mean value for the H<sub>2</sub> deposition velocity of  $2.6 \pm 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . During wintertime, H<sub>2</sub> and CO are sometimes strongly correlated leading to a H<sub>2</sub>/CO ratio around 0.27. This ratio is lower than the ratio from traffic emissions, thus highlighting the mixing of sources in this area.

### 1 Introduction

Since 1958, which saw the first long-term measurements of CO<sub>2</sub> at Mauna Loa (Keeling et al., 1976), the global network of stations monitoring atmospheric trace gases has

greatly expanded. North America and Western Europe are now covered by numerous stations; the rest of the globe is covered more sparsely. The objective of these sites is to describe the large-scale exchange of trace gases. To minimise the influence of local trace gas sources, marine or mountain stations such as Mace Head (a northern hemispheric background station on the west coast of Ireland) or Schauinsland

\* Corresponding author.

e-mail: camille.yver@lsce.ipsl.fr

(Germany) have traditionally been chosen (Schmidt et al., 2003; Grant et al., 2010a). However, due to the influence of topography on air mass transport and mixing, which results in large representation errors, measurements at mountain sites are difficult to reproduce using large-scale models. One solution for addressing this representation problem is to sample air at the top of tall towers located in plains. Throughout the European project CHIOTTO, a new station called Trainou Tower, located near the Orléans Forest was provided with instruments in 2007 (Messenger, 2007) to analyse  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  and  $SF_6$ . In 2008, within the framework of the European project EUROHYDROS, the analysis of  $H_2$  was added. With a mixing ratio of about 530 ppb, tropospheric molecular hydrogen is the second most abundant reduced trace gas in the troposphere after methane ( $CH_4$ ) and it plays an important role in the  $CH_4$  budget as a product of  $CH_4$  oxidation and as a competitor in the reaction with the free hydroxyl radical  $OH^\cdot$ . Moreover, the development of  $H_2$  fuel cells in the future could lead to leakages during production and transport and therefore to an enhanced  $H_2$  mixing ratio in the troposphere. This effect would influence the  $CH_4$  mixing ratio in the troposphere and would affect the water vapour in the stratosphere (Tromp et al., 2003; Schultz et al., 2003; Jacobson, 2008). We briefly detail here the  $H_2$  budget as found in the literature (Novelli et al., 1999; Hauglustaine and Ehhalt, 2002; Sanderson et al., 2003; Xiao et al., 2007; Price et al., 2007; Ehhalt and Rohrer, 2009). The photolysis of  $HCHO$ , a product in the oxidation chain of either methane or other volatile organic compounds (VOCs) accounts for about half of the global  $H_2$  source. Fossil fuel and biomass burning, two incomplete combustion sources have a similar share in the global  $H_2$  budget (20% each). Minor  $H_2$  emissions originate from nitrogen fixation in plants on continents and in the oceans, completing the sources. These sources are balanced by the  $H_2$  oxidation through  $OH^\cdot$  and by the enzymatic  $H_2$  destruction in soils.  $H_2$  oxidation through  $OH^\cdot$  accounts for only about 15% to 25% of the total  $H_2$  sink.  $H_2$  deposition is then the major sink in the  $H_2$  budget and it is responsible for the observed latitudinal gradient. This deposition, however, is poorly estimated due to uncertainties in the physical and chemical processes. The molecular

hydrogen budget is thus rather uncertain, particularly in regard to soil uptake. Measuring  $H_2$  from a tall tower allows us access to vertical concentration gradients. In the last few years, numerous studies have been published that mainly focused on suburban sites (Steinbacher et al., 2007; Hammer and Levin, 2009; Hammer et al., 2009; Yver et al., 2009; Aalto et al., 2009; Grant et al., 2010b) whereas studies of rural continental sites are rare (Barnes et al., 2003; Grant et al., 2010a). As Trainou Tower is surrounded by fields and forests, we expect to observe a soil sink with less interference from local sources than at suburban sites like Gif-sur-Yvette (Yver et al., 2009). We can then estimate the soil sink using a simple box model or in combination with  $^{222}Rn$  measurements.

In this paper, we present  $H_2$ ,  $CO$  and  $^{222}Rn$  observations from the tall tower located at Trainou (Orléans Forest, 100 km southwest of Paris, France) from October 2008 until June 2010. In the first section, we describe the experimental set-up. The second section presents the  $H_2$ ,  $CO$  and  $^{222}Rn$  observations. These time series provide information on seasonal and diurnal cycles and on vertical gradients. In the last sections, we focus on the temporal correlation of  $H_2$ ,  $^{222}Rn$  and  $CO$ . The  $H_2$  soil uptake is estimated with two different methods in section 3.2 and some pollution episodes are studied in section 3.3.

## 2 Experimental

### 2.1 Sampling location

The Trainou sampling site (47.96N, 02.11E, 131 masl, sampling height: 50, 100 and 180 m) belongs to the television transmission company TDF. Measurements on the tower are performed for the Laboratory for Climate and Environmental Sciences (LSCE) through the Atmospheric Network for Greenhouse Gas Monitoring (RAMCES). Trainou station is about 15 km northeast of the city of Orléans (350 000 inhabitants) and about 100 km south of Paris. The station is surrounded by five small villages (< 2000 inhabitants). Most of the nearby land is covered by the Orléans Forest (22%) and by agricultural fields (50%). Messenger (2007) showed that the dominating winds are southwesterlies that transport rel-

atively clean air followed by northeasterlies that are characterised by more polluted air masses. Since 2007, the station has been equipped with a CO<sub>2</sub> analyser and a gas chromatograph that measures CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and SF<sub>6</sub> (Messenger, 2007). Semi-continuous measurements (4 analyses per hour) of atmospheric CO and H<sub>2</sub> were added in October 2008. <sup>222</sup>Rn analysis at 180 m began in May 2009 with two measurements per hour.

## 2.2 H<sub>2</sub> and CO measurement technique

The H<sub>2</sub> and CO measurement technique is detailed in Yver et al. (2009). Briefly, an automated gas chromatograph coupled with a reduction gas detector (RGD, Peak Laboratories, Inc., California, USA) is used to analyse H<sub>2</sub> and CO. The air sampled from three different heights through 1/2-inch tubes (Dekabon type) and from cylinders is dried before injection. The precolumn (Unibeads 1S mesh 60/80; 1/8 in OD x 16.5 in) separates H<sub>2</sub> and CO from other components and the analytical column (Molecular Sieve 5Å mesh 60/80; 1/8 in OD x 80 in) effectively separates H<sub>2</sub> from CO. These two compounds are then reduced into mercury vapour on the mercury oxide bed. This vapour is analysed by UV absorption. One analysis takes about five minutes and on average, two air samples from each height are analysed per hour. The concentration of H<sub>2</sub> is calculated using the MPI2009 scale (Jordan, 2007). For CO, we are using tanks calibrated in 2007 with the NOAA2004 scale (Novelli et al., 1991). The non-linearity of the RGD detector is corrected using a third degree polynomial fit. This correction and the calibration of the standard cylinder are evaluated every three to six months. The standard cylinder (H<sub>2</sub> and CO mixing ratios: 432.1 and 206.1 ppb respectively) shows a good reproducibility of 0.5 ppb for both H<sub>2</sub> and CO. The short term reproducibility (i.e. the standard deviation of 24 hour measurements) of the control cylinder (H<sub>2</sub> and CO mixing ratios: 870 and 50 ppb respectively) is below 2 ppb for H<sub>2</sub> and 0.5 ppb for CO. The long term reproducibility calculated from the regular injections of the control cylinder over the whole measurement period reaches 7.5 ppb (this elevated value is due to a drift in H<sub>2</sub> concentrations in the control cylinder during the first year of measurements) for H<sub>2</sub> and

0.8 ppb for CO. The comparison between cylinders analysed at Trainou and Gif-sur-Yvette shows good agreement with a mean difference below 1 and 2 ppb for H<sub>2</sub> and CO respectively. Greater variability is shown by a comparison between the flasks sampled at 180 m, analysed at the central laboratory of Gif-sur-Yvette, and in-situ measurements of the 180 m inlet line performed in a two-hours time span around the flask sampling. The mean offset between flasks and ambient air is 4±5 ppb for H<sub>2</sub> and 2±3 ppb for CO. This result can be explained by the large variability of the ambient air mixing ratios.

## 2.3 Radon-222 measurement technique

Radon-222 (<sup>222</sup>Rn) is a natural radioactive gas in the uranium-238 decay series. <sup>222</sup>Rn is emitted by soils and is therefore more abundant above continental surfaces than over the oceans. As a noble gas, <sup>222</sup>Rn is chemically inert and its mobility depends only on physical processes (diffusion, adsorption, advection). The exhalation rate of <sup>222</sup>Rn changes with soil type and meteorological conditions such as atmospheric pressure, soil water content or precipitation (Schery et al., 1984). Its half-life of 3.82 days makes <sup>222</sup>Rn a good tracer for regional atmospheric circulation studies. Since May 2009, the <sup>222</sup>Rn concentration at the 180-m height of Trainou Tower has been determined using a two-filter radon detector. In the two-filter method (Whittlestone and Zahorowski, 1998; Zahorowski et al., 2004), ambient air is continuously pumped through a 400-L thoron (<sup>220</sup>Rn) delay volume (in our case, the 180 m sampling tube with a diameter of 65 mm plays the role of this delay volume) and through the first filter to the analysis chamber. During this first step, <sup>220</sup>Rn disintegrates because the residence time is ten times higher than its half-life and the filter retains <sup>222</sup>Rn daughters attached to aerosols allowing only <sup>222</sup>Rn into the analysis chamber. In this chamber, new <sup>222</sup>Rn daughters are produced and collected on the second filter. The α-decay of these daughter elements is then counted. The instrument is regularly calibrated with a known quantity of <sup>222</sup>Rn emitted by a <sup>226</sup>Ra source. Two measurements per hour are performed.

4 YVER ET AL

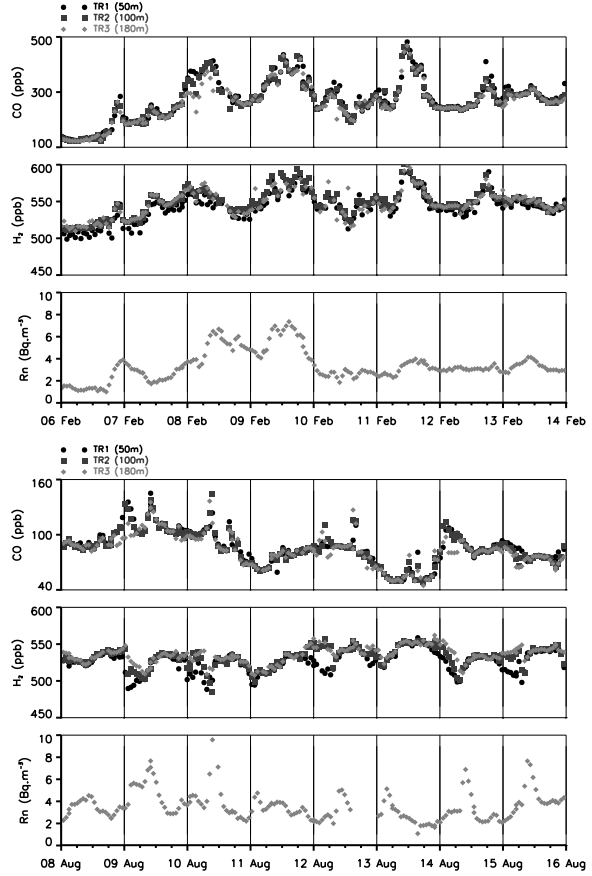
### 3 Results and discussion

#### 3.1 Diurnal and seasonal cycles

Figure 1 presents the time series at each sampling height for one week in January 2010 and one week in August 2009. The H<sub>2</sub> and CO mixing ratios are far greater in winter than in summer with CO varying between 80 and 500 ppb and H<sub>2</sub> between 490 and 610 ppb (note that the scales of the y-axes are different for the two panels). In summer, the variations range from 40 to 150 ppb and from 480 to 560 ppb for CO and H<sub>2</sub>, respectively. The two weeks shown in Figure 1 are typical of specific events: in winter, episodes of strong pollution with a high correlation of H<sub>2</sub> and CO during a few hours to a few days are observed; <sup>222</sup>Rn is also correlated with the two other gases sampled at 180 m but to a lesser extent as its variations are solely due to the transport of polluted air masses and is not influenced by local pollution sources. In summer, the dominating influence of the H<sub>2</sub> soil sink leads to the anticorrelation of H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn during the night with the strongest H<sub>2</sub> decrease observed at the 50-m height. During the same period, CO is partly correlated with <sup>222</sup>Rn. As shown in Figure 1, the decrease in the H<sub>2</sub> mixing ratio at 50 m precedes the increase in <sup>222</sup>Rn concentration at 180 m due to the greater influence of the soil uptake at the lower level.

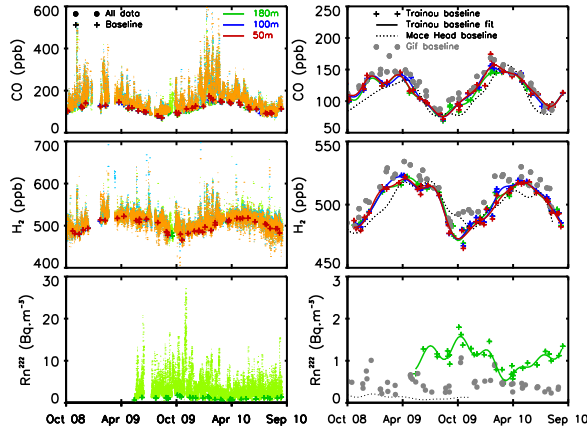
The left panel of Figure 2 presents the complete time series for H<sub>2</sub>, CO and <sup>222</sup>Rn from October 2008 to September 2010. Large variations in the mixing ratios of the three gases combined with the seasonal cycles are observed. The CO mixing ratios vary between 100 and 600 ppb, with the maximum values mainly observed during wintertime. The H<sub>2</sub> mixing ratios fluctuate between 400 and 700 ppb, with maximum values dispersed over the entire series. The <sup>222</sup>Rn concentration varies between 0 and 30 Bq m<sup>-3</sup>. The monthly mean baseline, calculated using the afternoon values (between 14:00 and 18:00 UTC) when the boundary layer is well mixed, is plotted with crosses. For H<sub>2</sub>, we observe nightly values that are lower than the baseline due to soil uptake.

On the right panel, the baseline curves for Trainou Tower as defined previously, are plotted separately to highlight the seasonal cycles of the three gases. CO reaches its maximum in winter and its minimum in summer with a sea-



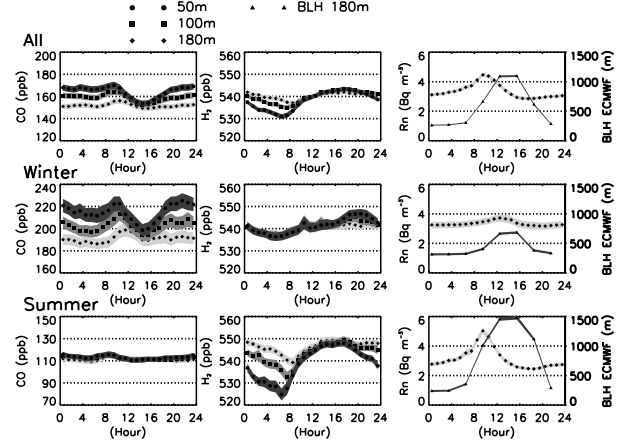
**Figure 1.** Two weeks of CO, H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn. Each height is plotted with a different symbol: 50 m with full circles, 100 m with full squares and 180 m with full diamonds. Upper panel: February 2010. Lower panel: August 2009. The scale of the y-axis differs from one panel to the other. Please note that the time scale is in UTC time.

sonal amplitude of 75 ppb peak-to-peak. The CO anthropogenic emissions and the boundary layer height variations lead to the winter maximum in CO mixing ratios whereas the OH sink, which is at its maximum in summer, causes the minimum. The H<sub>2</sub> presents its maximum in spring and its minimum in autumn with a seasonal amplitude of 45 ppb peak-to-peak. This pattern is mainly explained by the seasonality of the soil sink even if, as for the other trace gases, the boundary-layer dynamics lead to enhanced concentrations during winter and lower concentrations during summer. In the northern hemisphere, the soil sink is strongest at the end of summer, being driven by the enzymatic activity, which is enhanced by dry and warm conditions, and it has its minimum in early spring (Ehhalt and Rohrer, 2009).



**Figure 2.** Seasonal variations of  $H_2$ , CO and  $^{222}Rn$ . The different colours plot the three sampling levels (Green: 50 m, Blue: 100 m, Red: 180 m). Left panel: The hourly mean data are plotted with dots, the baseline values from Trainou with crosses; Right panel: the monthly mean baseline values from Trainou are plotted with colored crosses; the monthly mean baseline curve from Gif-sur-Yvette with grey full circles and the fitted flask measurements from Mace Head as black dotted line. The scale of the y-axis is zoomed from left to right.

$^{222}Rn$  shows a small seasonal pattern with a maximum in autumn and a minimum in spring. The seasonal variations of the boundary layer height (higher in summer and lower in winter) and of the  $^{222}Rn$  flux can explain this seasonality. As the baseline values are selected when the boundary layer is well mixed, we expect no significant difference between the three different heights and we expect a good agreement with the clean marine air at the same latitude. To make this comparison, the background fit from the flasks sampled at Mace Head on the west coast of Ireland is plotted as a black dotted line. The grey-filled circles plot the baseline computed for Gif-sur-Yvette (20 km south of Paris; Yver et al. (2009)) with the same method used for Trainou. For  $H_2$  and CO, the three different heights agree well with each other and with the two other series of Gif-sur-Yvette and Mace Head. However, we can see that the Mace Head data for  $H_2$  and CO are delayed from Gif and Trainou by about one month. This delay can be explained by the sources and sinks being located on the continent. For  $^{222}Rn$ , the concentrations at Trainou are similar to these of Gif-sur-Yvette. At Mace Head, the  $^{222}Rn$  concentrations are approximately two times lower, due to the oceanic influence.



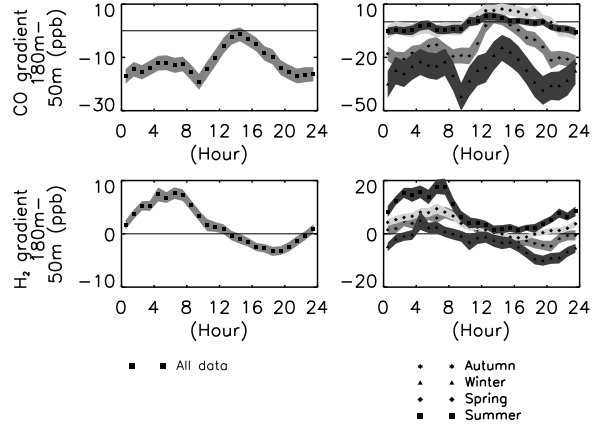
**Figure 3.** Mean diurnal cycles (UTC) of CO,  $H_2$ ,  $^{222}Rn$  for the three different levels (Full circles: 50 m, Full squares: 100 m, Full diamonds: 180 m). On the same panel as the  $^{222}Rn$  is plotted the boundary layer height (BLH) with full triangles. Top: yearly mean, Middle: winter mean and Bottom: summer mean. For CO, the scale of y-axis differs for each plot but we kept the same interval (80 ppb).

Figure 3 shows the mean diurnal cycles for  $H_2$  and CO for the three different heights and for  $^{222}Rn$  at 180 m and the boundary layer height modelled at the European Center for Medium range Weather Forecasting (ECMWF) for Trainou Tower. The annual, winter and summer mean diurnal cycles are presented from top to bottom. The boundary layer height is always lower during the night and higher during the day, with the maximum between 12:00 and 15:00 UTC. In summer, the maximum values are higher (up to 1500 m) than in winter (around 700 m). The mean minimum value is 250 m. The number of nights when the boundary layer height is below 180 m account for 50% of all the nights.

As expected from Figure 2 and from the daily boundary layer dynamics, during the afternoon in all seasons, there is no significant difference between the three sampling heights for  $H_2$  and CO. For CO, there is almost no difference in summer between different sampling heights, though we observe a very low level of concentrations, around 110 ppb whereas in winter there is a strong vertical gradient, except in the afternoon, combined with high concentrations ( $\approx 200$  ppb). The lowest mixing ratio are measured at 180 m where the air is less influenced by the local emissions. The gradient between 50 and 180 m reaches up to 40 ppb in winter. For  $H_2$ ,

6 YVER ET AL

in winter, there is almost no difference between the three heights. In summer, due to the influence of the soil sink at the lower level, the gradient can reach up to 20 ppb. The mean concentration stays around 540 ppb throughout the year. With the soil sink predominating during nighttime, when the boundary layer is low and the emissions reduced, the lowest mixing ratio are encountered at 50 m. The 100-m and 180-m levels do not differ significantly and in summer are up to 20 ppb higher than the 50-m level. Contrary to the suburban site of Gif-sur-Yvette (Yver et al., 2009), we do not observe a correlation of H<sub>2</sub> or CO with traffic peaks. The proximity of the city of Orléans do not seem to significantly influence the measurements. Either the site receives no polluted air masses or, more likely, with the nearby highways (more than 25000 vehicules per day (DREC, 2007)), there is a relatively constant truck and car circulation which leads to a stable daily level of fossil fuel emissions. <sup>222</sup>Rn presents a mean concentration of  $\approx 3 \text{ Bq m}^{-3}$ . The greatest variations are seen in summer whereas in winter, there is almost none. This observation can be explained by the boundary-layer dynamics which encounter more variability in summer than in winter. The maximum is reached at around 10:00 UTC and the minimum is reached in the afternoon between 16:00 and 18:00 UTC. As the <sup>222</sup>Rn emission flux is rather constant in time (Schery et al., 1984), the daily variations of the <sup>222</sup>Rn concentration are mostly caused by the daily boundary layer dynamics. In the afternoon, when the boundary layer height is greater and the boundary layer well mixed, the <sup>222</sup>Rn is diluted and the concentrations reach their minimum. During night, the boundary layer is lower and the concentrations increase until the morning when the stable boundary layer breaks up. We have also investigated the variations of the vertical gradient during the day. The diurnal variations are computed using the gradient between 50 m and 180 m calculated at each sampling time. The results are shown in Figure 4. On the left panel, we have plotted the diurnal variations of the yearly mean gradient for CO and H<sub>2</sub>. For CO, the vertical gradient variations follow the evolution of the boundary layer height. During the day, the boundary layer height grows to reach its maximum during the afternoon. The air masses are then well mixed and the vertical



**Figure 4.** Diurnal cycle (UTC) of the vertical gradient between the 50 and 180-m sampling heights for CO and H<sub>2</sub>. Left: yearly averaged data. Right: seasonally averaged data (Stars: autumn, Triangles: winter, Circles: spring and Squares: summer) . The scale of y-axis differs from one plot to another.

gradient approaches zero between 50 m and 180 m. During the night, the 180-m can be higher than the boundary layer thus encountering air masses from the free troposphere with a lower CO mixing ratio. In contrast, at the 50-m level, the measurements remain influenced by the boundary layer emissions which are also concentrated in the low boundary layer. Here, we can observe a negative vertical gradient up to -20 ppb. For H<sub>2</sub>, this analysis is different because of the soil sink effect. As for CO, we measure a weak vertical gradient during the afternoon with a well-mixed layer, but during the night, the lowest mixing ratio are found near the ground. The resulting positive vertical yearly mean gradient reaches up to 8 ppb. On the right panel of the graph, the vertical gradient is plotted for each season. In winter, with a higher level of anthropogenic emissions, the negative vertical gradient for CO can reach up to -40 ppb during the night. For H<sub>2</sub>, the diurnal variation of the vertical gradient seen on the left panel is mostly induced by the summer variation (maximum 20 ppb) when the soil sink is more active. During the rest of the year, the smaller decrease due to the weaker soil sink leads to a small positive vertical gradient or even a negative gradient. From these observations, we expect to measure the strongest soil deposition velocity in summer and the lowest in winter. To estimate this soil sink, we have used the two methods described and discussed in the next section.



### 3.2 H<sub>2</sub> deposition velocity

Trainou Tower is surrounded by forests and arable land. We can then expect to observe the soil-uptake effect, which causes a strong decrease of H<sub>2</sub> mixing ratios, more easily than at Gif-sur-Yvette where the measurements are influenced by local traffic sources. We calculate the H<sub>2</sub> deposition velocity using two different methods. The first method is based on a simple approach using a box model. The second method is the Radon-Tracer-Method, which has been widely used to estimate trace gas fluxes (Levin et al., 1999; Schmidt et al., 2001; Biraud et al., 2000; Messenger, 2007; Hammer and Levin, 2009; Yver et al., 2009).

In the first case, we use the vertical gradient of mixing ratios between 50 m and 180 m. We assume that there is no change in the vertical gradient due to mixing, but that the change in mixing ratios is entirely caused by the soil sink. During such conditions, there is no mixing of air between the two levels which leads to a stable 180-m mixing ratio and a decreasing 50-m mixing ratio. Moreover, we suppose that the H<sub>2</sub> sink flux remains constant during the event. We can then write:

$$C_{180} - C_{50m} = -j_{H_2} * \frac{\Delta t}{H} \quad (1)$$

with  $C_{180}$  being the mixing ratio at 180 m,  $C_{50m}$  the mixing ratio at 50 m,  $j_{H_2}$  the H<sub>2</sub> deposition flux,  $t$  the period and  $H$  the height of the box (in our case, 180 - 50 = 130 m). At night, there are no more photochemical sources and sinks and there are fewer anthropogenic activities. Therefore, one can assume that the soil sink is the only term that is measured. After 04:00 UTC, the stable boundary layer begins to break. We then select the events with a decreasing  $C_{50m}$  and a stable  $C_{180}$  between 23:00 and 04:00 UTC. To be selected as stable, the variation of the mixing ratio at 180 m during this period should stay below 10 ppb (i.e.  $\pm 2\%$  of the mean concentration). Moreover, we estimate that the decrease of the mixing ratio has to be greater than 15 ppb to be significant for a dominating soil sink and not the result of a mix between sink and sources.

The second method is the Radon-Tracer-Method as described in detail for the Gif-sur-Yvette station in Yver et al. (2009). Gas fluxes (deposition for H<sub>2</sub> and exhalation for

<sup>222</sup>Rn) can be estimated using a simple one-dimensional approach; assuming that the gas is released from the atmosphere at a constant rate  $J$  in a well-mixed layer of height  $H$ , we can write the temporal variation of its concentration (with an additional radioactive decay term for <sup>222</sup>Rn). If we combine the two equations, we eliminate the boundary layer height:

$$J_{H_2} = J_{Rn} \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}} \left(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}}\right) \quad (2)$$

$J_{Rn}$  is the mean <sup>222</sup>Rn emission rate of the region of influence,  $\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta C_{Rn}}$  is the slope of the linear regression of half-hourly observations between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn and  $(1 - \frac{\lambda_{Rn} C_{Rn}}{\frac{\Delta C_{Rn}}{\Delta t}})$  is the factor used to correct for <sup>222</sup>Rn radioactive decay. Schmidt et al. (2001) showed that during a typical night-time inversion situation lasting 8-12 hours, the change in radon activity as a result of radioactive decay, offset by fresh emission from soil, was only 3-4%. On the basis of this work, we used a correction factor of 0.965. In this approach, the gas fluxes are considered collocated spatially and temporally, with no mixing of air from the free troposphere. The boundary layer height and the gas fluxes are assumed to remain constant during each event. We apply our methods between 23:00 and 04:00 UTC, for the same reasons that we outlined for the box model, using a weighted least-squares algorithm. The selection of events for the Radon-Tracer-Method is nearly the same as for Gif-sur-Yvette :

- the correlation between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn must be negative between 23:00 and 04:00 UTC.
- the <sup>222</sup>Rn concentration increase has to be over after 08:00 UTC to select only night-time inversion events.
- the coefficient of determination ( $R^2$ ) should be greater than 0.6.
- the error on the H<sub>2</sub>/Rn slope must be less than 50% (this criterium is chosen so loose in order to eliminate outliers and not to select events).

These criteria are chosen to obtain a balance between a high correlation and a significant number of selected events. There are no measurements of the <sup>222</sup>Rn flux for the surroundings of Trainou to our knowledge. To estimate this <sup>222</sup>Rn flux, we therefore use two methods. First, with the soil texture map of Zobler (1986) and the mean <sup>222</sup>Rn fluxes estimated by Jutzi (2001), we find a mean value of

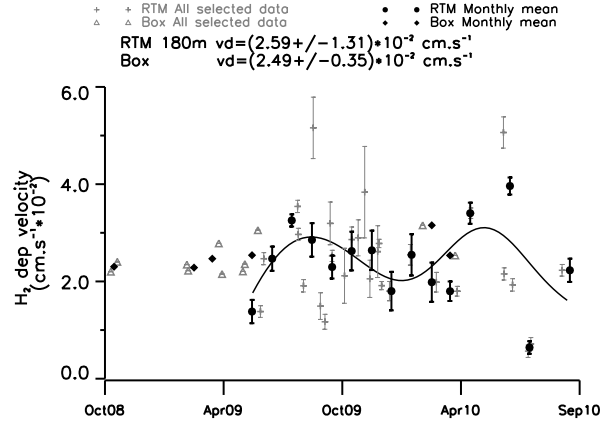
8 YVER ET AL

53.4 Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Second, we infer a flux with the radon map provided by Szegvary et al. (2008). The mean flux reaches 46.08 Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. We then choose the mean value of 50 Bq m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Due to the lack of data, we use the same seasonal amplitude of 25% more in summer and 25% less in winter as for Gif-sur-Yvette and Heidelberg (Hammer and Levin, 2009; Yver et al., 2009). Finally, the deposition velocity is inferred from the flux by:

$$v_d = \frac{J_{H_2}}{C_{H_2}} \quad (3)$$

with  $C_{H_2}$  the mean H<sub>2</sub> concentration of the month. The results for the two methods are presented in Figure 5. With the box model (blue symbols), we select only 16 events (2%) out of 900 nights. We then calculate a mean flux of  $4.2 \pm 0.5 \cdot 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, corresponding to a mean deposition velocity of  $2.5 \pm 0.3 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup>. No seasonal cycle is apparent and most of the events are selected during spring. The number of events and their repartition can be partly due to the seasonal variations of the boundary layer. Indeed, to apply our model, we need a nearly constant mixing ratio at 180 m that is to say a stable boundary layer. In summer, with the temperature gradient, there is generally more advection. We also observe a decrease in the 180-m level, which is what we used for the Radon-Tracer-Method. In winter, as stated previously, the soil sink is weak and we tend to reject events with a mixing ratio decrease less than 15 ppb. Moreover, the decrease in the H<sub>2</sub> mixing ratio can be balanced by emissions leading to a smaller gradient and a smaller flux.

As the <sup>222</sup>Rn gas measurements only began in May 2009, we have 16 months of hydrogen deposition velocities calculated with the Radon-Tracer-Method. Applying the criterion of a negative slope between H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn, 50% of the available 350 nights are initially selected. Another 30% are rejected by choosing a coefficient of determination greater than 0.6 and the events with the radon increase stopped after 08:00. Finally, we keep 7% of the nights after the 3-sigma iterative filter. The mean value of the flux reaches  $4.3 \cdot 10^{-5} \pm 2.1 \cdot 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> and the mean deposition velocity is  $2.6 \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup>. As expected from the seasonality of the sink, we observe a seasonal cycle with a maximum in September and a minimum in March. The



**Figure 5.** Deposition velocity of H<sub>2</sub> calculated with the Radon-Tracer-Method (RTM, plotted with full circles for the monthly mean and crosses for each event) and with the simple box model (Box, plotted with full diamonds for the monthly mean and triangles for each event). The error bars represent the errors computed by the weighted least-squares algorithm.

amplitude of the seasonal cycle reaches 40% of the annual mean.

We calculate the deposition fluxes during the night to minimise the influence of the other terms. Nevertheless, anthropogenic emissions from the city of Orléans or from the highways are still expected. We estimate these emissions by scaling the nocturnal CO emissions from Thiruchittampalam and Köble (2008) (provided with a 0.5 degree resolution) by using a ratio of 0.034 g(H<sub>2</sub>)/g(CO) (Yver et al., 2009). The CO emissions around Trainou between 23:00 and 04:00 UTC are estimated to be  $6.4 \cdot 10^{-6}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, which lead to H<sub>2</sub> anthropogenic nocturnal emissions of  $2.2 \cdot 10^{-7}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. This emission flux has to be compared to the H<sub>2</sub> deposition flux of  $-4.3 \cdot 10^{-5}$  g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. The nocturnal anthropogenic emissions represent here only 0.5% of the inferred deposition flux and are therefore, not taken into account. The greatest uncertainties come from the estimation of the <sup>222</sup>Rn flux which can be estimated as  $\approx 25\%$ . The error on the slope reaches 11% leading to an overall uncertainty of  $\approx 30\%$ .

The estimation of soil uptake for the two methods is based on the decrease on the H<sub>2</sub> mixing ratios. During winter and spring, when the deposition is weak, the methods



do not select any events. The mean values given here, then represent a maximum estimation.

Finally, to estimate the area where the flux calculation at Trainou Tower is valid, we use the wind velocities during the nocturnal inversion period. The maximum wind speed at 180 m is found to be 5 m s<sup>-1</sup>, leading to a catchment area with a radius of about 90 km around the tower. This result implies that the deposition velocity we measure is valid for an area that includes a mixing of forest, fields, villages and the city of Orléans. The mean hydrogen deposition velocities calculated with the box model and with the Radon-Tracer-Method agree well with each other. As shown in Table 1, these values also agree well with other studies conducted in suburban and rural areas. Indeed, the values lie close to those found at Gif-sur-Yvette of  $2.4 \pm 1.3 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup>, at Heidelberg of  $3.0 \pm 0.7 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup> (Hammer and Levin, 2009) or at Bristol ( $2.2 \pm 1.5 \cdot 10^{-2}$  cm s<sup>-1</sup>, (Grant et al., 2010b)). These values are in the low range of those from Yonemura et al. (2000), which were measured with a flux chamber in a field and in a forest in Japan but are consistent with each other within the uncertainties. The timing of the seasonal cycle agrees well with the other studies (Hammer and Levin, 2009; Yver et al., 2009). The amplitude of the seasonal cycle is similar to the one observed at Gif-sur-Yvette ( $\pm 40\%$ ) but is about two times lower than that observed at Heidelberg ( $\pm 25\%$ ).

### 3.3 H<sub>2</sub>/CO correlation during winter months

As already shown in Figure 3, the mean diurnal cycles of H<sub>2</sub> and CO vary greatly for all sampling heights. During winter, however, we observe several pollution events with strong correlation between H<sub>2</sub> and CO (see Figure 1). For each day (00:00 to 23:59 UTC), we calculate the correlation between H<sub>2</sub> and CO at the 50 m given by the slope of the linear regression between the two gas mixing ratios using a weighted least-squares algorithm. As in Yver et al. (2009), this calculated ratio corresponds to the ratio of a difference in the mixing ratios and is thus independant of the seasonal variations. Figure 6 presents all H<sub>2</sub>/CO ratios during pollution events with a coefficient of determination (R<sup>2</sup>) higher than 0.6 and a correlation error below 50%. Most of

the H<sub>2</sub>/CO ratios fulfilling the above criteria are calculated during wintertime. Thirty-three events are used to calculate a mean H<sub>2</sub>/CO of  $0.22 \pm 0.06$ , without correction for the soil sink. Indeed, during the day, the deposition process is still going on, leading to a measured H<sub>2</sub> mixing ratio lower than the mixing ratio directly coming from the car exhausts. Therefore, it needs to be taken into account to properly estimate the ratios of anthropogenic emissions (Hammer et al., 2009). At Gif-sur-Yvette, we used the total H<sub>2</sub> flux as in the equation below (Yver et al., 2009):

$$\frac{C_{H_2}}{C_{CO}} = \frac{C_{H_2tot}}{C_{CO}} \left(1 - \frac{J_{H_2sink}}{J_{H_2tot}}\right) \quad (4)$$

where  $\frac{C_{H_2tot}}{C_{CO}}$  is the ratio directly calculated each day with the linear regression,  $J_{H_2sink} = -4.08 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  is the soil uptake as estimated at Gif-sur-Yvette and  $J_{H_2tot}$  is the total H<sub>2</sub> flux composed of a negative flux from the soil uptake and of a positive flux from the emissions. At Trainou Tower, it is difficult to estimate the total flux of H<sub>2</sub> with the Radon-Tracer-Method as the period covers a whole day. Indeed, H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn are never correlated for such a long period. We therefore use the CO flux  $J_{COtot}$ :

$$-\frac{C_{H_2}}{C_{CO}} = \frac{C_{H_2tot}}{C_{CO}} - \frac{J_{H_2sink}}{J_{CO}} \quad (5)$$

As CO and <sup>222</sup>Rn are, like H<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn, not correlated for a long period, we estimate the CO daily flux around Trainou Tower with the inventory from Thiruchittampalam and Köble (2008). The inferred mean CO flux of  $\approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  combined with the mean H<sub>2</sub> soil uptake flux of  $-4.3 \cdot 10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  leads to a correction of +24% of the previous H<sub>2</sub>/CO ratio. After applying this hydrogen deposition correction, the ratio amounts to  $0.27 \pm 0.06$ . Figure 6 shows the H<sub>2</sub>/CO ratio varying between 0.1 and 0.4 with no seasonal pattern. The main uncertainties come from the H<sub>2</sub>/CO slope errors (15%) and from the correction for the H<sub>2</sub> deposition (the errors concerning the deposition flux are estimated to be approximately 25% in Yver et al. (2009)). The overall uncertainty, then, amounts to  $\approx 35\%$ . Table 2 summarises the H<sub>2</sub>/CO ratios from different anthropogenic sources reported in the literature. The H<sub>2</sub>/CO ratio at Trainou Tower is lower than all ratios previously reported (Hammer et al., 2009; Yver et al., 2009; Aalto et al., 2009) during traffic peaks. As previously shown, there

**Table 1.** Hydrogen deposition velocity in suburban and rural areas.

Reference	Deposition velocity		Seasonal cycle amplitude	Location	Method
	Range (10 <sup>-2</sup> cm s <sup>-1</sup> )	Mean (10 <sup>-2</sup> cm s <sup>-1</sup> )			
Yonemura et al. (2000)	0-9	4.3	-	Field (Tsukuba, Japan)	Chamber
Yonemura et al. (2000)	5-8	6.3	-	Forest (Tsukuba, Japan)	Chamber
Steinbacher et al. (2007)	0.5-1	-	-	Suburb (Dübendorf, Switzerland)	Boundary layer
Schmitt et al. (2008)	1-8	-	-	Field (Heidelberg, Germany)	Chamber
Hammer and Levin (2009)	1-8	3.0	25%	Suburb (Heidelberg, Germany)	Radon tracer
Yver et al. (2009)	0.6-6.0	2.4	30-50%	Suburb (Gif-sur-Yvette, France)	Radon Tracer
Grant et al. (2010b)	0.9-5.7	2.2	-	Suburb (Bristol, UK)	Boundary layer
This study	0.5-5	2.6	20%	Forest and fields (Trainou, France)	Radon Tracer
This study	2-3.5	2.5	-	Forest and fields (Trainou, France)	Box model

**Table 2.** Hydrogen to carbon monoxide ratio.

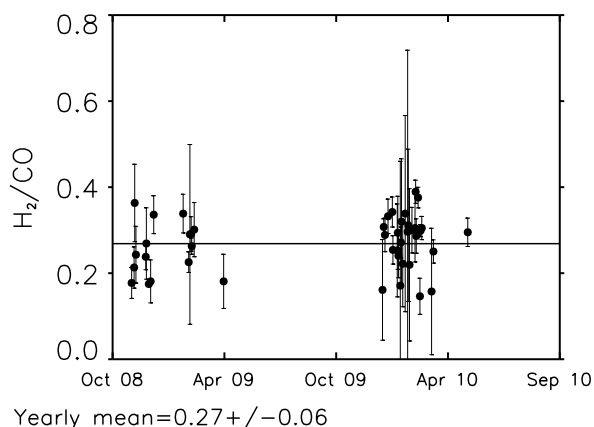
Study	Duration	Location and period	Molar H <sub>2</sub> /CO (corrected)
Hammer et al. (2009)	2005-2007	Heidelberg urban setting, rush hours	0.46±0.07
Hammer et al. (2009)	2005-2007	Heidelberg urban setting, pollution events	0.48±0.07
Yver et al. (2009)	2006-2009	Gif-sur-Yvette, rush hour	0.47±0.09
Aalto et al. (2009)	2007-2008	Helsinki, rush hour	0.49±0.07
This study	2008-2010	Trainou, pollution events	0.27±0.06

is no apparent correlation between traffic and the H<sub>2</sub> and CO mixing ratios in the diurnal cycles at Trainou. Contrary to Gif-sur-Yvette and the others suburban sites, we can not easily separate the contribution from the different sources at Trainou. It seems that we measure a mix of emissions from traffic, residential heating and wood burning. Indeed, the H<sub>2</sub>/CO ratio from residential heating and wood burning are lower than the ratio from traffic. The ratio from residential heating is believed to be between 0 and 0.15 (M.K. Vollmer, personal communication, 2009). For biomass burning, Hauglustaine and Ehhalt (2002) proposed a value of 0.28 and Price et al. (2007) of 0.29 and for biofuels of 0.32. The winter ratio that we have calculated is then probably

the result of the combination of all these sources, especially as in winter, residential heating and wood burning play a more important role than in summer.

#### 4 Conclusion

Measurements of H<sub>2</sub> and CO have been performed semi-continuously at the tall tower of Trainou (at 50, 100 and 180 m agl) since October 2008 and measurements of <sup>222</sup>Rn have been conducted since May 2009. We observe seasonal cycles for H<sub>2</sub> and CO with baseline variations similar to those of the baseline at Gif-sur-Yvette and to the northern hemispheric background mixing ratios from Mace Head. We estimate the H<sub>2</sub> deposition velocity with a box model



**Figure 6.** H<sub>2</sub>/CO ratio calculated for the 50 m height from the linear regression of each day data. Only regressions with R<sup>2</sup> greater than 0.6 are shown.

approach and with the Radon-Tracer-Method. Both methods lead to similar results with a mean deposition velocity around  $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ . The box model selects sparse events and no seasonal cycle is apparent. With the Radon-Tracer-Method, however, we find a seasonal cycle with an amplitude of 40%. In contrast to Gif-sur-Yvette, there is no diurnal cycle correlated with traffic peak in the morning or afternoon but in winter, we sometimes observe a high correlation of H<sub>2</sub> and CO with a mean ratio of 0.27. This value, which is lower than the ratio measured for the anthropogenic emissions from transport is representative of the variety of sources that have an influence on the concentrations at Trainou. Also in contrast to Gif-sur-Yvette, there is no predominance of transport but a mix of different sources.

This study has shown that tall tower measurements contain local to regional information on the sources and sinks of trace gases. Through the vertical gradient we can apply an additional method to access the soil uptake. This study also confirms the mean value of H<sub>2</sub> soil uptake for suburban area in the mid-northern latitudes.

## 5 Acknowledgments

We gratefully thank Mathilde Grand, Claire Peureux and Vincent Bazantay for performing the flasks analyses, Eric Parmentié from IPGP for the weekly maintenance of

the Trainou tower site, François Truong and Cyrille Vuillemin for the installation of the radon analyser and Bernard Aumont for the idea of using a simple box model approach. The RAMCES network is funded by INSU and CEA. This work was partly funded by EUROHYDROS.

## REFERENCES

- Aalto, T., Lallo, M., Hatakka, J. and Laurila, T. 2009. Atmospheric hydrogen variations and traffic emissions at an urban site in Finland. *Atmospheric Chemistry & Physics* **9**, 7387–7396.
- Barnes, D. H., Wofsy, S. C., Fehrlau, B. P., Gottlieb, E. W., Elkins, J. W., Dutton, G. S. and Novelli, P. C. 2003. Hydrogen in the atmosphere: Observations above a forest canopy in a polluted environment. *Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres* **108**(D6), 4197–4206.
- Biraud, S., Ciais, P., Ramonet, M., Simmonds, P., Kazan, V., Monfray, P., O'Doherty, S., Spain, T. G. and Jennings, S. G. 2000. European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland. *Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres* **105**, 1351–1366.
- DREC 2007. Trafic routier en région centre.  
**URL:** [http : //www.centre.equipement.gouv.fr/article.php?id\\_a=499](http://www.centre.equipement.gouv.fr/article.php?id_a=499)
- Ehhalt, D. H. and Rohrer, F. 2009. The tropospheric cycle of H<sub>2</sub>: a critical review. *Tellus* **61B**, 500–535.
- Grant, A., Stanley, K. F., Henshaw, S. J., Shallcross, D. E. and O'Doherty, S. 2010b. High-frequency urban measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide in the United Kingdom. *Atmospheric Chemistry & Physics* **10**(10), 4715–4724.
- Grant, A., Witham, C., Simmonds, P., Manning, A. and O'Doherty, S. 2010a. A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Chemistry & Physics* **10**(3), 1203–1214.
- Hammer, S. and Levin, I. 2009. Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in Heidelberg, southwest Germany. *Tellus* **61B**, 556–565.
- Hammer, S., Vogel, F., Kaul, M. and Levin, I. 2009. The

- H<sub>2</sub>/CO ratio of emissions from combustion sources: comparison of top-down with bottom-up measurements in southwest germany. *Tellus* **61B**, 547–555.
- Hauglustaine, D. A. and Ehhalt, D. H. 2002. A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* **107**(D17), 4330.
- Jacobson, M. Z. 2008. Effects of wind-powered hydrogen fuel cell vehicles on stratospheric ozone and global climate. *Geophysical Research Letters* **35**(19).
- Jordan, A. 2007. The eurohydros calibration scale for hydrogen. *14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques*.
- Jutzi, S. 2001. Verteilung der boden-<sup>222</sup>radon-exhalation in europa, thesis. *Inst. für Umweltphysik, Univ of Heidelberg, Germany*.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bain-Bridge, A. E., Ek-dahl, C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S. and Chin, J. F. S. 1976. Atmospheric carbon dioxide variations at mauna loa observatory, hawaii. *Tellus* **28B**, 538.
- Levin, I., Glatzel-Mattheier, H., Marik, T., Cuntz, M., Schmidt, M. and Worthy, D. E. 1999. Verification of german methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research* **104**(D3).
- Messenger, C. 2007. Estimation des flux de gaz à effet de serre l'échelle régionale partir de mesures atmosphériques, thesis.
- URL:** [tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/16/47/20/PDF/these\\_messenger2007.pdf](http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/16/47/20/PDF/these_messenger2007.pdf)
- Novelli, P. C., Elkins, J. W. and Steele, L. P. 1991. The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide. *Journal of Geophysical Research* **96**(D7).
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., Myers, R. and Elkins, J. W. 1999. Molecular hydrogen in the troposphere- global distribution and budget. *Journal of Geophysical Research* **104**(D23), 30427–30444.
- Price, H., Jaegl, L., Rice, A., Quay, P., Novelli, P. C. and Gammon, R. 2007. Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content: Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations. *Journal of Geophysical Research* **112**(D22), 22108.
- Sanderson, M. G., Collins, W. J., Derwent, R. G. and Johnson, C. E. 2003. Simulation of global hydrogen levels using a lagrangian Three-Dimensional model. *Journal of Atmospheric Chemistry* **46**(1), 15–28.
- Schery, S. D., Gaeddert, D. H. and Wilkening, M. H. 1984. Factors affecting exhalation of radon from a gravely sandy loam. *JGR. Journal of geophysical research. D. Atmospheres* **89**(5), 7299–7309.
- Schmidt, M., Glatzel-Mattheier, H., Sartorius, H., Worthy, D. E. and Levin, I. 2001. Western european n<sub>2</sub> o emissions- a top-down approach based on atmospheric observations. *Journal of Geophysical Research* **106**, 5507–5516.
- Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H. and Levin, I. 2003. The schauinsland CO<sub>2</sub> record: 30 years of continental observations and their implications for the variability of the european CO<sub>2</sub> budget. *J. Geophys. Res* **108**(D19), 4619.
- Schmitt, S., Hanselmann, A., Wollschlger, U., Hammer, S. and Levin, I. 2008. Investigation of parameters controlling the soil sink of atmospheric molecular hydrogen, master thesis. *Inst. für Umweltphysik, Univ of Heidelberg, Germany*.
- Schultz, M. G., Diehl, T., Brasseur, G. P. and Zittel, W. 2003. Air pollution and Climate-Forcing impacts of a global hydrogen economy. *Science* **302**(5645), 624–627. 10.1126/science.1089527.
- Steinbacher, M., Fischer, A., Vollmer, M. K., Buchmann, B., Reimann, S. and Hueglin, C. 2007. Perennial observations of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) at a suburban site in switzerland. *Atmospheric Environment* **41**(10), 2111–2124.
- Szegvary, T., Conen, F. and Ciais, P. 2008. European 222rn inventory for applied atmospheric studies. *Atmospheric Environment* **43**(8), 1536–1539.
- Thiruchittampalam, B. and Köble, R. 2008. European emissions map. *Institute of Energy, Economics and the Rational Use of Energy (IER);University of Stuttgart*.
- URL:** <http://carboeurope.ier.uni-stuttgart.de/>
- Tromp, T. K., Shia, R., Allen, M., Eiler, J. M. and Yung,

- Y. L. 2003. Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. *Science* **300**(5626), 1740–1742. 10.1126/science.1085169.
- Whittlestone, S. and Zahorowski, W. 1998. Baseline 222 rn detectors for shipboard use: Development and deployment in the first aerosol characterisation experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res* **103**, 16,743–16,751.
- Xiao, X., Prinn, R., Simmonds, P., Steele, L., Novelli, P., Huang, J., Langenfelds, R., O'Doherty, S., Krummel, P. and Fraser, P. 2007. Optimal estimation of the soil uptake rate of molecular hydrogen from the advanced global atmospheric gases experiment and other measurements. *Journal of Geophysical Research* **112**(D7).
- Yonemura, S., Kawashima, S. and Tsuruta, H. 2000. Carbon monoxide, hydrogen, and methane uptake by soils in a temperate arable field and a forest. *Journal of Geophysical Research* **105**, 14347–14362. Atmospheric Composition and Structure: Biosphere/atmosphere interactions, Atmospheric Composition and Structure: Constituent sources and sinks, Atmospheric Composition and Structure: Troposphere-composition and chemistry, Global Change: Biogeochemical processes.
- Yver, C., Schmidt, M., Bousquet, P., Zahorowski, W. and Ramonet, M. 2009. Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **114**(D18), D18304.
- Zahorowski, W., Chambers, S. D. and Henderson-Sellers, A. 2004. Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies. *Journal of Environmental Radioactivity* **76**(1-2), 3–33.
- Zobler, L. 1986. A world soil file for global climate modelling. *NASA Technical Memorandum* **87802**, 32.

### 3 Les données récentes à Gif-sur-Yvette et Trainou

Dans ce chapitre, les résultats concernant le ratio molaire  $H_2/CO$  calculé en incluant les données les plus récentes à Gif-sur-Yvette sont présentés et les estimations du dépôt de  $H_2$  pour Gif-sur-Yvette et Trainou sont regroupés. Les premières mesures de l'analyseur radon à 50 m sont comparées avec celles à 180 m pour les deux mois de mesure disponibles (mai et juin 2010). Les résultats concernant la vitesse de dépôt calculée à 50 m et 180 m à Trainou et à 7 m à Gif-sur-Yvette sont présentés et comparés. Les valeurs moyennes calculées sur les deux niveaux de la tour et à Gif-sur-Yvette sont en accord. La vitesse de dépôt calculée à 50 m correspond aux valeurs observées en été à Gif-sur-Yvette et Trainou. A Gif-sur-Yvette, le ratio molaire  $H_2/CO$  recalculé avec les concentrations de CO réévaluées et les données depuis juin 2009 est légèrement supérieur à celui publié mais la différence est inférieure à l'erreur sur la mesure.

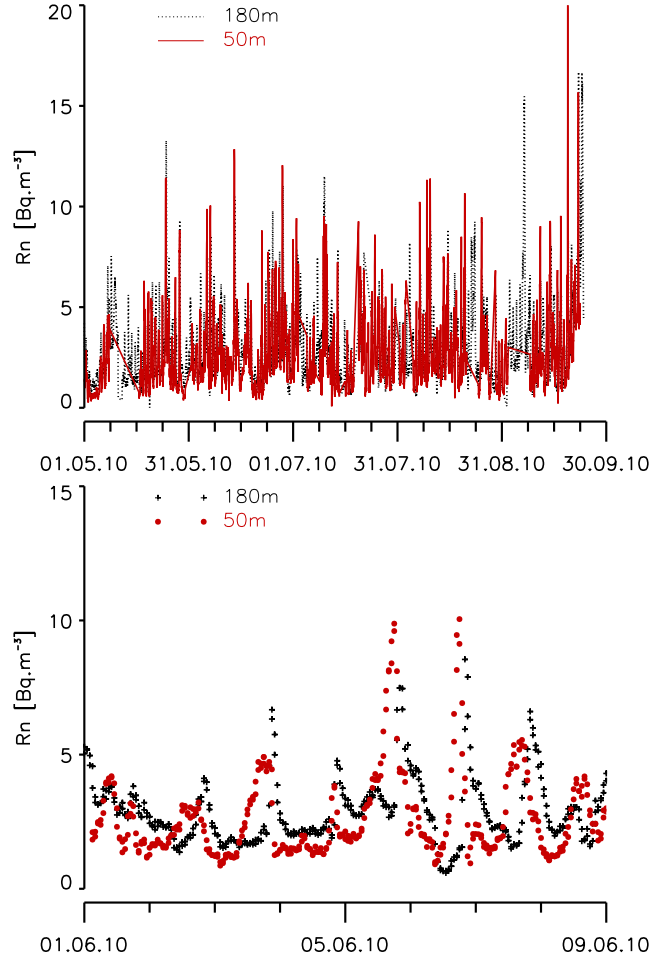
#### 3.1 Le dépôt de $H_2$ à Gif-sur-Yvette et Trainou

Le dépôt de  $H_2$  est calculé depuis le début des mesures de  $[H_2]$  à Gif-sur-Yvette en juin 2006 grâce à l'analyseur radon installé depuis 2002. À Trainou,  $[H_2]$  est mesuré depuis octobre 2008 à Trainou mais l'analyseur radon n'a été installé pour mesurer  $[^{222}Rn]$  à 180 m qu'un an plus tard en mai 2009. Enfin, depuis avril 2010, un deuxième analyseur prêté par Ingeborg Levin de l'UHEI mesure  $[^{222}Rn]$  à 50 m. Les résultats des mesures de  $[^{222}Rn]$  avec les deux analyseurs à Trainou entre avril et septembre 2010 sont présentés sur la Figure 2.1.

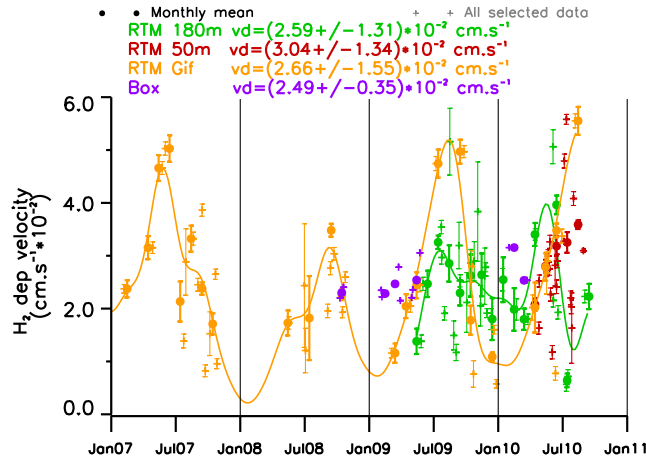
Les concentrations varient entre 0 et 20 Bq  $m^{-3}$  pour les deux appareils. Les concentrations à 50 m sont en moyenne légèrement inférieures à celles à 180 m. Cependant, à ce jour, seule une correction pour le déséquilibre radioactif est appliquée alors qu'il semble qu'il faille prendre en compte une perte le long de la ligne de prélèvement. Le facteur correctif ne nous pas encore été communiqué par l'UHEI. Les valeurs moyennes délivrées par les deux appareils ne sont donc pas comparables pour l'instant. On peut, par contre, comparer les variations de concentrations observées. Sur la Figure 1.11, en bas, j'ai tracé 10 jours de mesure en juin 2010. Les cycles diurnes sont bien visibles pour les deux appareils avec un décalage de quelques heures entre les deux appareils. Le flux de  $^{222}Rn$  venant du sol, les variations sont d'abord "vu" par l'appareil à 50 m.

La vitesse de dépôt a été calculée à l'aide de la méthode Radon, à Gif-sur-Yvette de juin 2006 à juin 2010, à Trainou à 180 m, de mai 2009 à septembre 2010 et à 50 m de mai 2010 à septembre 2010. Les résultats sont présentés sur les Figures 2.2 et 2.3.

La valeur moyenne de la vitesse de dépôt est proche pour les deux sites,  $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  à Trainou à 180 m et  $2.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  à Gif-sur-Yvette. La vitesse moyenne de dépôt à 50 m à Trainou est plus élevée,  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  comme les mesures ne couvrent pour l'instant que l'été et le début de l'automne, saisons où le dépôt est en général le plus important de l'année. La saisonnalité entre Gif-sur-Yvette et Trainou est similaire, avec le maximum de dépôt à la fin de l'été et des valeurs faibles en hiver et printemps. Par contre, l'amplitude du cycle saisonnier sur la période 2009/2010 est très différente entre les deux sites. À Gif-sur-Yvette, l'amplitude du cycle saisonnier est environ deux fois plus grande qu'à Trainou ( $\approx 3 \text{ cm s}^{-1}$ ). Il semble que pour l'été 2010, le dépôt à Trainou sera



**FIG. 2.1:**  $[^{222}Rn]$  à Trainou à 50 et 180 m. En haut, de mai à juin 2010, en bas, du 01 au 09 juin 2010



**FIG. 2.2:** Vitesse de dépôt à Gif-sur-Yvette et Trainou à 50 et 180 m de janvier 2007 à septembre 2010.

plus important qu'en 2009.

Sur la Figure 2.3, la vitesse de dépôt est tracée pour Trainou entre janvier 2009 et juin 2010. On constate un bon accord entre la vitesse calculée à 180 m et celle calculée à 50 m.

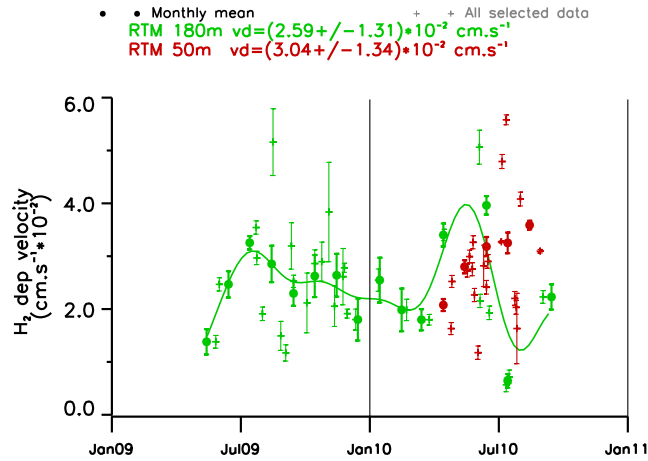


FIG. 2.3: Vitesse de dépôt à Trainou à 50 et 180 m de janvier 2009 à juin 2010.

### 3.2 La corrélation $H_2/CO$ à Gif-sur-Yvette

Au moment de la parution de l'article portant sur la station de Gif-sur-Yvette [Yver et collab., 2009],  $[CO]$  était calculée en utilisant le WHS et le WLS sans correction supplémentaire pour la non-linéarité. Entre temps, j'ai mis en évidence le fait que le calcul avec deux standards était insuffisant pour corriger la non-linéarité. J'ai donc recalculé toutes les données de  $[CO]$  avec le WSS et la correction pour la non-linéarité comme décrit dans le premier chapitre de ma thèse. De ce fait, le ratio molaire  $H_2/CO$  présenté ci-dessous diffère de celui publié dans Yver et collab. [2009]. Sans correction du dépôt de  $H_2$ , il vaut à présent 0.40 au lieu de 0.33. Après correction, le ratio molaire atteint  $0.50 \pm 0.16$  contre  $0.47 \pm 0.08$  auparavant soit une différence de 0.03, une fois et demie à trois fois plus petite que l'erreur moyenne sur le ratio. La différence constatée entre le ratio molaire généralement utilisé (0.6) provenant de Novelli et collab. [1999] et ce ratio actualisé diminue et vaut 13% contre 22% auparavant. Il est légèrement supérieur à celui relevé dans Hammer et collab. [2009]; Vollmer et collab. [2007]; Aalto et collab. [2009]. Les différents ratios relevés dans la littérature sont récapitulés dans le Tableau 2.1. L'étude la plus récente est celle publiée par Bond et collab. [2010]. Dans cette étude, le ratio  $H_2/CO$ , entre autres paramètres, a été mesuré directement à la sortie du pot d'échappement des divers véhicules (essence, diesel, deux-roues) dans des conditions de conduite en milieu rural, urbain ou sur les autoroutes. De plus, des tests ont été effectués avec un moteur, et donc un catalyseur, froid ou chaud. D'après cet article, les ratios  $H_2/CO$  les plus faibles sont relevés lors des démarrages à froid des voitures et pour les deux-roues. Ces ratios sont en fait représentatifs des véhicules avec des pots catalytiques peu performants. Enfin, les véhicules diesel émettent peu de  $H_2$  ce qui peut réduire le ratio. Les faibles ratios mesurés dans les autres études, à partir de mesures atmosphériques peuvent probablement être expliqués par la proportion de véhicules diesel (35% en Ile de France d'après DREIF [2004]), de deux-roues et de véhicules anciens non équipés de pots catalytiques performants. De cette étude, on peut également s'attendre à une évolution de ce ratio dans le temps ainsi qu'à une forte variabilité spatiale reflétant l'hétérogénéité du parc automobile mondial.



**TAB. 2.1:** *Ratio molaire  $H_2/CO$ . (nc : non corrigé pour le dépôt)*

Étude	Période	Site	$H_2/CO$ molaire
Novelli et collab. [1999]	1989	Boulder, Colorado	0.59 (nc)
Y. Tohjima cited in Novelli et collab. [1999]	1995	Tsukuba, Japan	0.49 (nc)
Barnes et collab. [2003]	1996-1998	Forêt Harvard	0.396 (nc)
Steinbacher et collab. [2007]	2002-2005	Dübendorf, Zürich	$0.33 \pm 0.01$ (nc)
Vollmer et collab. [2007]	Nov 2004-Jan 2005	Tunnel d'autoroute, Zürich	$0.48 \pm 0.12$
Hammer et collab. [2009]	2006-2007	Tunnels, carrefours, parkings, Heidelberg	$0.45 \pm 0.00$
Hammer et collab. [2009]	2005-2007	Heures de pointe, Heidelberg	$0.46 \pm 0.07$
Hammer et collab. [2009]	2005-2007	Évènements de pollution, Heidelberg	$0.48 \pm 0.07$
Yver et collab. [2009]	2006-2009	Heures de pointe, Gif-sur-Yvette	$0.47 \pm 0.08$
Aalto et collab. [2009]	2007-2008	Heures de pointe, Helsinki, Finland	$0.49 \pm 0.07$
Grant et collab. [2010a]	Dec 2008-March 2009	Heures de pointe, Bristol	0.57 (nc)
Grant et collab. [2010b]	1994-2008	Évènements hivernaux de pollution européenne, Mace Head	0.20 (nc)
Bond et collab. [2010]	-	Banc de mesure, différents types de véhicules et de cycles, Suisse	0.48-5.69
Ce travail de thèse	2006-2010	Heures de pointe, Gif-sur-Yvette	$0.50 \pm 0.16$

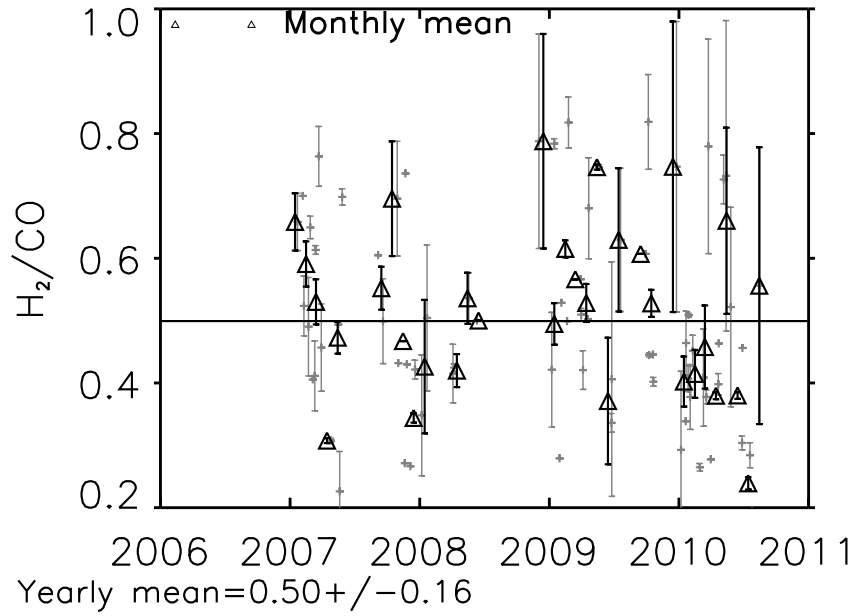


FIG. 2.4: Ratio molaire  $H_2/CO$  calculé entre 05:00 et 07:30 UTC à Gif-sur-Yvette.



## Chapitre 3

# Estimation des flux de $H_2$ de l'échelle régionale à globale par assimilation variationnelle des observations

### 1 Principe de la modélisation inverse

La modélisation inverse est un outil qui permet, en combinant de façon optimale un modèle et des observations, d'optimiser statistiquement des variables à l'origine d'observations. Pour ma part, j'ai utilisé un modèle de chimie-transport avec des mesures de concentration de  $H_2$  pour estimer les flux provenant de ses sources et puits.

Les chapitres précédents ont détaillé les observations de  $H_2$  que j'ai contribuées à mettre en place et des approches simples pour estimer les flux régionaux de  $H_2$ . Le réseau de mesure de  $H_2$  qui s'est étendu depuis 2005 et complète le réseau pré-existant depuis 1989, notamment en Europe, fournit l'occasion d'aller plus loin en terme de quantification de flux de  $H_2$  en mettant en oeuvre des outils de modélisation. Convertir des observations de  $H_2$  en flux est un problème inverse : on n'observe pas directement les flux de  $H_2$  mais une manifestation de ces flux, une fois transportés, déposés et modifiés chimiquement dans l'atmosphère. Les problèmes inverses font partie de la catégorie plus générale de l'assimilation de données utilisée dans de nombreux domaines notamment en prévision météorologique. Dans ces modèles, on assimile des données liées à des composés chimiques tels que  $O_3$  ou  $CO_2$  afin d'améliorer les champs de concentration de ces composés qui influencent le transfert radiatif mais on ne va pas jusqu'à l'estimation des flux de ces composés : l'assimilation permet simplement d'ajuster la trajectoire atmosphérique du modèle. Les modèles inverses vont plus loin dans la mesure où cette correction de trajectoire permet de corriger à son tour un vecteur d'état contenant notamment les flux à estimer. Retrouver l'épicentre d'un séisme à partir des enregistrements de surface, reconstituer l'image d'un organe à partir des coupes faites par un scanner,... Dans tous les cas, le principe de l'assimilation est de reconstituer l'origine d'un phénomène à partir de ses manifestations mesurables. Ces méthodes d'inversion ont été développées notamment par Backus et Gilbert [1967]; Tarantola [1987]. Les difficultés déjà rencontrées dans l'assimilation de données pour la météorologie se retrouvent également dans le cas de la climatologie et de l'étude des flux des gaz traces :

- la dimension du problème est très grande,

- la dynamique du système est non-triviale et varie avec le temps,
- il faut comparer des mesures locales à des valeurs simulées intégrales (erreur de représentativité),
- les calculs doivent être aussi rapides et fiables que possible.

Concrètement, en climatologie, connaissant les concentrations d'un gaz trace, on cherche à reconstituer les sources et puits de ce composé. Pour relier les observations aux sources et puits, on utilise un modèle de chimie-transport. La relation directe entre les flux à estimer et les observations s'écrit :

$$\mathbf{y} = \mathcal{H}(\mathbf{x}) \quad (3.1)$$

avec  $\mathbf{y}$  le vecteur des observations appartenant à l'espace des observations  $Y$ ,  $\mathbf{x}$  le vecteur d'état des flux que l'on veut retrouver appartenant à l'espace des flux et  $\mathcal{H}$  l'opérateur d'observation, ici correspondant au modèle de transport atmosphérique. À chacun de ces termes, on associe une incertitude caractérisée par une matrice de variance-covariance d'erreur. Dans le cas des observations, les erreurs proviennent des incertitudes de mesure mais aussi du fait que nous comparons des observations ponctuelles à des observations simulées pour des mailles de quelques degrés (erreur de représentativité). L'opérateur  $\mathcal{H}$ , le modèle de chimie-transport présente des incertitudes liées à ses paramétrisations et aux hypothèses considérées.

Dans le problème inverse, on cherche à contraindre les flux d'un ou plusieurs gaz traces, c'est-à-dire trouver le vecteur  $\mathbf{x}$  qui minimise la différence entre le vecteur  $\mathbf{y}$  calculé par la méthode directe et les données mesurées tout en prenant en compte une estimation des flux a priori. La méthode de minimisation utilise l'approche bayésienne qui consiste à déterminer la loi de probabilité de  $\mathbf{x}$  connaissant les lois de probabilités des erreurs associées. Pour cela, on suppose que ces erreurs sont gaussiennes. La fonction de coût, son gradient et la matrice de covariance d'erreur s'écrivent :

$$J(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b)^T \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \frac{1}{2}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y})^T \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}) \quad (3.2)$$

$$\nabla_x J(\mathbf{x}) = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^b) + \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}) \quad (3.3)$$

$$\mathbf{A} = (\nabla^2 J(\mathbf{x}))^{-1} \quad (3.4)$$

avec  $\mathbf{x}$ , le vecteur d'état des flux,  $\mathbf{x}^b$ , le vecteur  $\mathbf{x}$  a priori (background),  $\mathbf{y}$  les observations,  $\mathbf{B}$ , la matrice de covariance a priori des flux et  $\mathbf{R}$  la matrice de covariance des observations. La minimisation de  $J$ , c'est-à-dire trouver la valeur de  $\mathbf{x}$  pour laquelle le gradient est nul, peut être résolue de plusieurs manières. Si les matrices ne sont pas de taille importante ( $< 10^5$ ), la solution peut être calculée analytiquement. Le vecteur  $\mathbf{x}$  et la matrice de covariance d'erreur  $\mathbf{A}$  résultant de l'inversion sont alors exprimés de la façon suivante :

$$\mathbf{x}^a = \mathbf{x}^b + \mathbf{B} \mathbf{H}^t (\mathbf{H} \mathbf{B} \mathbf{H}^T + \mathbf{R})^{-1} (\mathbf{y} - \mathcal{H}(\mathbf{x}^b)) \quad (3.5)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} - \mathbf{B} \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{B} \mathbf{H}^T + \mathbf{R})^{-1} \mathbf{H} \mathbf{B} \quad (3.6)$$

avec  $\mathbf{x}^a$ , le vecteur  $\mathbf{x}$  analysé.

Par contre, si les matrices sont grandes, on a recours à la méthode de l'adjoint. Cela consiste à calculer à chaque itération le gradient local. Cette méthode évite le calcul explicite de tous les éléments de  $\mathbf{H}$  en décomposant  $\mathbf{H}^T$  en un produit d'opérations élémentaires :

$$\mathbf{H}^T = \prod_{i=n}^1 \mathbf{H}_i \quad (3.7)$$

avec  $\mathbf{H}_i$  la matrice jacobienne de la  $i^{me}$  ligne sur  $n$  de l'opérateur  $\mathbf{H}$ . À chaque itération,  $\mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1}(\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y})$  est calculé et ajouté à  $\mathbf{B}^{-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_b)$  pour donner  $\nabla J(\mathbf{x})$

Dans mon travail, j'ai utilisé une approche variationnelle couplée à un modèle de circulation générale (GCM) et à un système de chimie simplifiée atmosphérique comme détaillé dans le chapitre suivant.

## 2 Présentation du module PYVAR/LMDz-SACS

**Pour inverser les sources et puits de H<sub>2</sub>, j'ai utilisé le système PYVAR/LMDz-SACS. C'est une combinaison de trois composantes : le système d'inversion PYVAR, le modèle de circulation générale LMDz et un module de chimie appelé SACS dans lequel j'ai contribué au développement de la partie consacrée à H<sub>2</sub>.**

Pour mon travail, j'ai utilisé le système PYVAR/LMDz-SACS. C'est une combinaison de trois composantes : le système d'inversion PYVAR développé par Chevallier et collab. [2005], LMDzt, la version transport d'un modèle de circulation générale (GCM) du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDz) [Sadourny et Laval, 1984; Hourdin et Armengaud, 1999] et un module de chimie simplifié appelé SACS [Pison et collab., 2008].

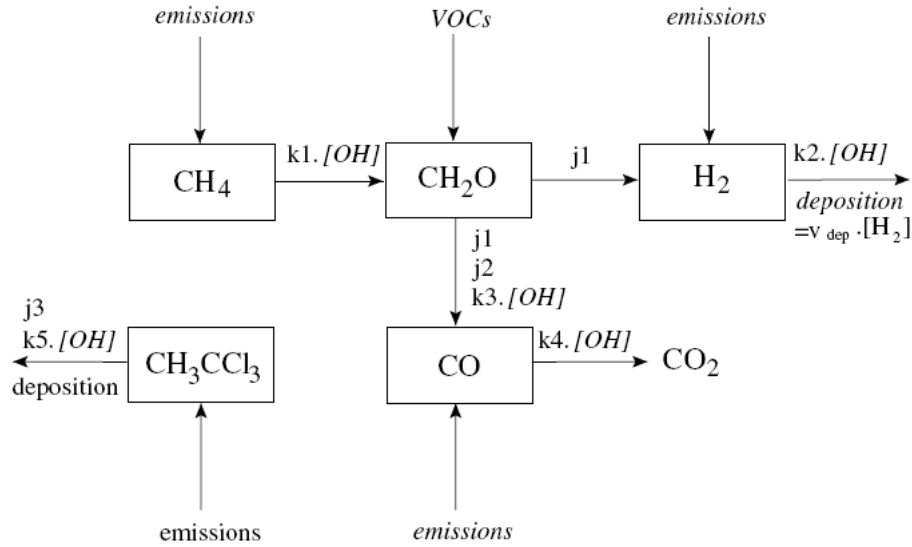
PYVAR est un module d'assimilation variationnelle qui utilise la méthode de l'adjoint comme décrit dans le chapitre précédent. Dans la fonction de coût décrite précédemment :

$$J(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b) + (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y})^T \mathbf{R}^{-1} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}) \quad (3.8)$$

$\mathbf{x}$  contient les flux de H<sub>2</sub> optimisés,  $\mathbf{x}_b$ , les flux de H<sub>2</sub> a priori, la production moyenne de HCHO à chaque point de grille à une fréquence de 8 jours, les concentrations moyennes de OH à la même fréquence telles que décrites par Bousquet et collab. [2005] et les concentrations initiales de GES.  $\mathbf{y}$  contient les observations,  $\mathcal{H}$  l'opérateur qui représente le modèle de chimie-transport et  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{R}$  les matrices de covariance des erreurs de  $\mathbf{x}_b$  et  $\mathbf{y}$  respectivement.

Le modèle de circulation générale utilisé est la version débranchée (LMDzt) du modèle de circulation générale du Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDz) [Sadourny et Laval, 1984; Hourdin et Armengaud, 1999]. Dans cette version, les flux des masses d'air sont précalculés par le modèle et seule la conservation de la masse de H<sub>2</sub> est résolue. LMDzt comporte 19 niveaux de pression sur la verticale (premier niveau d'épaisseur de 150 m, résolution dans la couche limite de 300 à 500 m et  $\approx 2$  km au niveau de la tropopause) et une résolution horizontale de  $3.75^\circ \times 2.5^\circ$  (longitude-latitude). Les flux des masses d'air utilisés off-line sont pré-calculés par LMDz online à l'aide des analyses du European Center for Medium-range Weather Forecast (ECMWF) pour le vent horizontal. Enfin, un module de chimie simplifié SACS (Système Atmosphérique de Chimie Simplifiée) est couplé au système. Il est fondé sur le modèle de chimie INCA [Hauglustaine et collab., 2004; Folberth et collab., 2005] et ne conserve que les réactions principales de la chaîne de dégradation du méthane (cf. Figure 3.1). Le méthane est au début de la chaîne. Dans l'atmosphère, l'oxydation par le radical OH est le principal puits de CH<sub>4</sub>. Cette réaction est la première d'une série de transformations photochimiques qui conduit au formaldéhyde (également produit lors de la dégradation des composés organiques volatiles (COV) dans la couche limite continentale). H<sub>2</sub> et CO se situent à la fin de la chaîne de réactions comme produits de la transformation du formaldéhyde. OH est le régulateur principal de cette chaîne mais ce composé à durée de vie courte n'est pas facilement estimable à grande échelle. Sa concentration globale est donc estimée de façon indirecte en utilisant le méthylchloroforme (CH<sub>3</sub>CCL<sub>3</sub> ou MCF) qui réagit seulement avec OH et dont les sources sont bien quantifiées [Krol et collab., 2003; Prinn et collab., 2005; Bousquet et collab., 2005]. Les réactions intermédiaires non représentées sur la Figure 3.1 sont considérées comme très rapides devant les réactions principales et ne sont pas considérées dans SACS.

L'adéquation entre SACS et le modèle complet de chimie INCA a été évaluée par Pison et collab. [2008]. Les auteurs ont montré que les différences entre les deux modules



**FIG. 3.1:** Schéma du système de chimie simplifiée SACS :  $j1-3$  et  $k1-5$  sont les constantes de chaque réaction ou d'un ensemble de réactions. D'après Pison et collab. [2008]

étaient significativement inférieures à la variabilité du champ de concentrations. LMDz-INCA est utilisé pour obtenir des champs de OH et de COV cohérents avec l'état initial du système. Les constantes de réaction, les taux de photolyse et les vitesses de dépôt sont les mêmes pour les deux systèmes [Hauglustaine et collab., 2004]. L'intérêt de SACS est de pouvoir traiter de façon assez simple l'adjoint nécessaire à l'inversion en représentant tout de même les liens chimiques entre CH<sub>4</sub>, CO, HCHO et H<sub>2</sub>. Avec SACS, on peut optimiser les concentrations de CO, de CH<sub>4</sub>, HCHO et de H<sub>2</sub> séparément ou ensemble en tenant compte des interactions. Cependant, dans ce travail, je me suis concentrée sur l'inversion des émissions et du dépôt de H<sub>2</sub> seuls. Pour cela, les erreurs sur CO, HCHO et CH<sub>4</sub> ont été fixées à des valeurs très petites (1% contre 100% de la valeur du flux pour H<sub>2</sub>). De même, les champs de OH contraints par le MCF sont considérés connus à 10% près. On fait donc l'hypothèse que la production de H<sub>2</sub> et la réaction avec OH sont assez bien connus. Cela entraîne que les flux de H<sub>2</sub> dus à la production photochimique et au puits de OH restent quasiment inchangés dans les simulations.

Les émissions a priori de H<sub>2</sub> sont de Hauglustaine et Ehhalt [2002] (cf. Figure 2 de de l'introduction). Comme CO et H<sub>2</sub> partagent certaines sources (transport, feux de biomasse, oxydation de CH<sub>4</sub> et des COV), les cartes d'émission de H<sub>2</sub> sont déduites de celles des émissions de CO à l'aide d'un coefficient d'ajustement. Le dépôt est également calculé à l'aide de CO, en utilisant le dépôt de CO lié aux variations de la production primaire nette et un coefficient entre les vitesses de dépôt de H<sub>2</sub> et CO de 1.5. Cela conduit à des vitesses de dépôt comprises entre 0 et 0.1 cm.s<sup>-1</sup>.

Le chapitre suivant décrit les modifications que j'ai apportées au système PYVAR/LMDz-SACS.



### 3 Modifications apportées à PYVAR-LMDz/SACS

Dans un premier temps, j'ai modifié les modèles PYVAR et SACS pour inverser séparément la somme des sources et le dépôt de H<sub>2</sub>. Ensuite, j'ai séparé le terme des sources en quatre termes : la production photochimique, les émissions fossiles, les feux de biomasse et la fixation de l'azote par les végétaux. Enfin, j'ai créé 6 scénarios en combinant 3 versions d'inversion et trois cartes de vitesse de dépôt différentes. Un septième scénario utilisant les mesures isotopiques de H<sub>2</sub> a été testé en modélisation directe.

#### 3.1 Séparation des sources et des puits

Au départ, le système SACS comprend la chaîne d'oxydation du méthane dont le dihydrogène est un produit. Le flux total net de dihydrogène résultant des différents sources et puits était optimisé d'un seul tenant sans les différencier. Pour la partie physique, c'est-à-dire le dépôt ( $D$ ) et les émissions ( $E$ ), le flux net s'écrit ainsi :

$$S_{surface} = E - D \cdot [H_2] \quad (3.9)$$

La différence entre les émissions et le dépôt est un flux de surface ( $S_{surface}$ ), réparti ensuite dans toute la troposphère et ajouté au rapport de mélange initial.

$$[H_2] = [H_2]_{ini} + S_{net} \quad (3.10)$$

avec  $[H_2]_{ini}$  le rapport de mélange initial de H<sub>2</sub> en kg et  $S_{net}$  la contribution répartie dans toute la troposphère des flux de surface en kg. Pour la partie chimique, on a :

$$P = k1 \cdot [CH_2O] + k2 \cdot [CH_4] * old \quad (3.11)$$

$$L = k3 \cdot [OH] \cdot [H_2] \quad (3.12)$$

$$P_{net} = P - L \quad (3.13)$$

avec  $P$ , la production photochimique venant de CH<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> par voie photochimique ( $old$ ),  $L$ , la perte par réaction avec le radical OH,  $k1$ ,  $k2$  et  $k3$  les différentes constantes de réaction et  $P_{net}$  la quantité de dihydrogène provenant des réactions chimiques.

On regroupe ensuite les termes chimiques et physiques selon :

$$[H_2] = [H_2]_{ini} + S_{net} + P_{net} \quad (3.14)$$

Dans un premier temps, j'ai séparé le dépôt de H<sub>2</sub> des sources. Pour cela, la valeur du dépôt n'a plus été une valeur constante lue dans une carte au début des simulations mais a été intégrée au vecteur des flux. La carte utilisée auparavant est devenue la vitesse de dépôt a priori qui est ensuite optimisée en minimisant la fonction de coût. L'écriture dans le sens direct n'a pas été modifiée. Par contre, lors de l'écriture du tangent linéaire (noté  $tl$  dans la suite) et de l'adjoint (noté  $ad$ ), le fait que le dépôt ne soit plus une constante a rajouté des termes aux équations puisque, dans le cas du tangent linéaire, on dérive un produit de variables et non plus un produit d'une variable et d'une constante et que dans le cas de l'adjoint, on écrit les dérivées partielles des termes à droite des équations. Par exemple, pour l'équation 3.1,

$$S_{surface}^{tl} = E^{tl} - D \cdot [H_2]^{tl} \quad (3.15)$$

est devenu

$$S_{surface}^{tl} = E^{tl} - D \cdot [H_2]^{tl} - D^{tl} \cdot [H_2] \quad (3.16)$$

et

$$[H_2]^{ad} = [H_2]^{ad} - D \cdot S_{ad} \quad (3.17)$$

$$E^{ad} = E^{ad} + S^{ad} \quad (3.18)$$

est devenu

$$[H_2]^{ad} = [H_2]^{ad} - D \cdot S^{ad} \quad (3.19)$$

$$E^{ad} = E^{ad} + S^{ad} \quad (3.20)$$

$$D^{ad} = D^{ad} - [H_2] \cdot S^{ad} \quad (3.21)$$

L'idée suivante a été de séparer également les sources de H<sub>2</sub> en quatre termes : les émissions provenant des feux de biomasse et du changement d'usage des sols, les émissions fossiles, les émissions provenant des océans et de la fixation de l'azote (classées dans "autres" par la suite) et la production photochimique. Pour cela, comme pour le dépôt, les quatre termes ont été ajoutés au vecteur d'état et substitués à celui du H<sub>2</sub> global. Les fichiers d'émission a priori des émissions fossiles et des feux de biomasse sont déduits des cartes d'émission de CO [Lamarque et collab., 2008] en appliquant un ratio massique H<sub>2</sub>/CO de 0.034 [Yver et collab., 2009] et de 0.02 respectivement [Hauglustaine et Ehhalt, 2002]. Les émissions provenant des océans et de la fixation de l'azote sont déduites des émissions a priori globales de H<sub>2</sub> en appliquant un facteur 0.25.

Pour les concentrations initiales, il faut également répartir la concentration moyenne globale entre chacun des quatre termes. La répartition est la suivante : 10% pour le changement d'usage des sols, 20% pour les émissions fossiles, 10% pour les autres et 60% pour la production photochimique. Cette répartition est fondée sur le travail de Bousquet et collab. [2010].

## 3.2 Différents scénarios

J'ai défini sept scénarios (cf. Table 3.1) pour étudier l'assimilation de H<sub>2</sub> dans PYVAR-SACS.

- Dans le scénario S0, le flux total net de H<sub>2</sub> est inversé en utilisant les cartes d'émission et de dépôt de Hauglustaine et Ehhalt [2002] calculées à partir des inventaires de CO de EDGAR [Olivier et collab., 1996].
- À la fin de la modélisation directe, la différence entre les concentrations mesurées et les concentrations simulées est d'environ 100 ppb. D'après Hauglustaine et Ehhalt [2002], cela peut être en partie attribué à une sous-estimation du dépôt. J'ai donc appliqué un coefficient de correction aux concentrations initiales pour qu'elles correspondent à la valeur moyenne des observations. De plus, j'ai utilisé les cartes d'émission réactualisées comme décrit dans la section ci-dessus [Hauglustaine et Ehhalt, 2002; Lamarque et collab., 2008; Yver et collab., 2009]. La carte de dépôt a été également modifiée pour compenser la sous-estimation initiale. Cela permet de partir de conditions initiales plus robustes. Ces modifications constituent le scénario S1.
- Dans les scénarios S2 à S4, j'ai utilisé le modèle inverse avec le dépôt séparé de la somme des sources. S2 utilise les mêmes a priori que S1. Pour S3, j'ai utilisé la carte de dépôt de H<sub>2</sub> calculée par Sitch et collab. [2003] pour le projet HYMN et pour S4, celle calculée à partir des mesures de flux de H<sub>2</sub> du projet EUROHYDROS [Schillert, 2010] et du modèle OSLO CTM (gracieusement fourni par Amund Søvde). Ces cartes sont commentées en

détail dans l'article présenté au chapitre suivant.

- Dans le scénario S5, tous les termes sont inversés séparément : dépôt, émissions fossiles, feux de biomasses, autres et production photochimique.
- Enfin dans le scénario S6, les mesures isotopiques réalisées sur 6 sites du réseau EURO-HYDROS sont également assimilées. Ce scénario a seulement été utilisé en modélisation directe et est détaillé à la fin de ce chapitre.

**TAB. 3.1:** *Liste des différents scénarios*

Scénario	Modèle inverse	Flux a priori
S0	original	originaux
S1	original	actualisés
S2	dépôt séparé	actualisés
S3	dépôt séparé	actualisés avec la carte de dépôt de HYMN
S4	dépôt séparé	actualisés avec la carte de dépôt de EUROHYDROS
S5	tous les termes séparés	actualisés avec la carte de dépôt de EUROHYDROS
S6	tous les termes séparés, ajout des isotopes	actualisés avec la carte de dépôt de EUROHYDROS

### 3.3 Caractéristiques des inversions S0 à S5

Toutes les inversions ont été lancées sur trois ans de mi-2006 à mi-2009 avec un pas de temps de huit jours. Pour une réduction de la norme du gradient d'au moins 95%, il a fallu entre 5 et 30 itérations ce qui correspond à une à deux semaines de calcul en temps réel. Dans le Tableau 3.2, la médiane du biais, de l'écart-type et du coefficient de corrélation entre les valeurs observées et simulées de chaque site est indiquée.

Comme attendu, pour chaque inversion, on observe une réduction du biais ainsi que de l'écart-type de ce biais. Le coefficient de corrélation, lui, augmente en moyenne de 100 %. La meilleure inversion avec le dépôt séparé est S4 avec un biais final de -1.5 ppb, une déviation standard de 17.4 ppb et un coefficient de corrélation de 0.6. S5 présente des résultats très proches.

**TAB. 3.2:** Médiane du biais, de l'écart-type et du coefficient de corrélation entre les valeurs observées et simulées de chaque site. Avant l'inversion (normal); après (**bold**) et la différence entre les valeurs après et avant inversion en % de la valeur a priori (en italique).

Scénario	Biais		Écart-type		Coefficient de corrélation	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
	<i>Différence</i>		<i>Différence</i>		<i>Différence</i>	
S0	117.7	<b>1.3</b>	123.8	<b>23.2</b>	0.2	<b>0.3</b>
	-98.9%		-81.3%		50.0%	
S1	19.0.	<b>1</b>	39.1	<b>16.0</b>	0.1	<b>0.6</b>
	-94.7%		-59.0%		500.0%	
S2	19.0	<b>3.0</b>	39.1	<b>18.9</b>	0.1	<b>0.6</b>
	-84.2%		-51.7%		500%	
S3	86.8	<b>-2.0</b>	95.2	<b>22.0</b>	0.2	<b>0.4</b>
	-102.3%		-76.9%		100%	
S4	35.2	<b>-1.5</b>	47.1	<b>17.4</b>	0.4	<b>0.6</b>
	-104.3%		-63.1%		50%	
S5	35.3	<b>-1.8</b>	48.1	<b>17.8</b>	0.4	<b>0.6</b>
	-105.1%		-63.0%		50%	

## 4 Estimation du bilan global et régional du dihydrogène

Après avoir présenté le principe de la modélisation inverse et le système utilisé, les résultats d'une série d'inversions sont détaillés dans l'article qui suit (publié en novembre 2010 dans *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*). Les points suivants y sont abordés :

- Les observations de  $[H_2]$  des réseaux RAMCES et EUROHYDROS entre juillet 2006 et juillet 2009 sont présentées.
- Les résultats de l'assimilation de ces données pour chacun des 6 scénarios décrits précédemment sont détaillés en terme de variations interannuelles et de cycle saisonnier.
- Une nouvelle estimation du bilan de  $H_2$  s'appuyant sur le meilleur scénario est proposée.
- Les émissions et le dépôt sont analysés pour la zone Europe.
- Enfin, les émissions anthropiques européennes sont comparées à un inventaire de CO corrigé pour  $H_2$ .

### 4.1 Introduction

La modélisation inverse combinée à des observations provenant de réseaux de mesure étendus permet d'estimer les sources et les puits de  $H_2$ . Les composantes du bilan de  $H_2$  et leurs incertitudes ont été détaillées en introduction de cette thèse et rappelées dans le deuxième chapitre. Je me suis intéressée ici en particulier au dépôt de  $H_2$  qui représente environ 75% du puits de  $H_2$  mais est encore mal estimé ainsi qu'aux émissions de surface, anthropiques ou non, qui représentent la moitié des sources de  $H_2$ .

Dès le début de l'étude du bilan de  $H_2$ , les scientifiques se sont servis d'observations provenant de plusieurs sites. Par exemple, Schmidt [1978] a utilisé des profils méridionaux lors de croisières. Le réseau américain de la NOAA a débuté en 1989 et comprend, depuis 1994, 52 sites où est mesuré  $H_2$ , répartis dans le monde entier [Khalil et Rasmussen, 1990; Novelli et collab., 1999]. Le réseau australien de la CSIRO a été créé au même moment. Il comprend 10 sites dans l'hémisphère sud [Langenfelds et collab., 2002]. Depuis 1993, le réseau AGAGE mesure  $H_2$  en continu à six stations [Prinn et collab., 2000]. Enfin, depuis 2006, dans le cadre du projet européen EUROHYDROS, le réseau RAMCES a été équipé pour analyser  $H_2$  sur 19 sites dont un en continu. Le réseau EUROHYDROS a été parallèlement développé. Il comprend 31 sites dont 10 du réseau RAMCES. L'intérêt de ce nouveau réseau est qu'il est centré sur l'Europe et qu'il regroupe à la fois des sites de mesure en continu et des sites de prélèvements bimensuels. En effet, sur les 38 sites que comptent les réseaux RAMCES+EUROHYDROS, 13 stations mesurent  $H_2$  en continu. Sept stations sont situées en zone urbaine ou périurbaine. Les autres, continentales, mais éloignées des sources anthropiques, ou maritimes, échantillonnent alternativement de l'air modérément pollué et de l'air "propre". Les données de ces 38 sites, qui couvrent la période de mi-2006 à mi-2009 ont été inversées par le système PYVAR/LMDz/SACS. Ce système qui combine le système d'inversion PYVAR [Chevallier et collab., 2005], le modèle de transport LMDz [Sadourny et Laval, 1984; Hourdin et Armengaud, 1999] et le module de chimie simplifiée SACS [Pison et collab., 2008]. Ces trois composants, de même que le principe de l'inversion ont été détaillés précédemment.

Dans cet article, nous nous sommes intéressés au bilan de  $H_2$ , et en particulier au

dépôt et aux émissions de H<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons utilisé les données des réseaux EUROHYDROS et RAMCES dans le système PYVAR/LMDz/SACS sur une période de trois ans, de mi-2006 à mi-2010. 6 scénarios, également détaillés précédemment, ont été testés. Enfin, comme 27 des 38 sites de mesure sont situés en Europe, un bilan par pays pour cette région a été proposé. Les principaux résultats sont les suivants :

- Les concentrations moyennes des 38 sites vont de 500 à 550 ppb du nord au sud, avec le maximum dans les tropiques autour de 570 ppb. On observe un cycle saisonnier marqué dans l'hémisphère nord (amplitude maximum 110 ppb), maximum au printemps et minimum en automne. Dans l'hémisphère sud, le cycle saisonnier est moins marqué (amplitude maximum 30 ppb). Les concentrations sont maximum en été et minimum en hiver.
- Les observations simulées par le modèle direct reproduisent plus ou moins bien les observations, selon le scénario. Après inversion, comme attendu, l'écart entre les simulations et les observations est fortement réduit. En terme de réduction du biais, de réduction de la déviation standard et d'augmentation du coefficient de corrélation, le meilleur scénario est le scénario S4, qui combine des émissions de surface actualisées et une carte de vitesse de dépôt calculée à partir de mesures. Le scénario S5 présente des performances très similaires.
- Les différents flux ne présentent pas de tendance significative sur les trois ans.
- Le cycle saisonnier des émissions est principalement dû aux émissions relatives aux feux de biomasse. Celles-ci entraînent deux pics, le plus important en septembre et le deuxième en mars.
- Le cycle saisonnier du dépôt est différent selon les scénarios. Dans les scénarios S0 et S1, où le puits n'est pas inversé séparément, le maximum se trouve en juin. Le maximum dans le scénario S2, avec le puits séparément inversé mais la même carte de vitesse de dépôt que S0 et S1, est décalé en juillet. Pour S3 à S5, le maximum de dépôt est en août, ce qui correspond aux observations.
- En terme de sources et de puits, l'inversion des différents scénarios produit des résultats cohérents (déviation standard inférieure à 10%). Compte-tenu des incertitudes, les estimations proposées dans cette étude et celles de Xiao et collab. [2007]; Bousquet et collab. [2010]. Par région (le haut hémisphère nord (HNH) au-dessus de 30 ° N, les tropiques, entre 30 ° N et 30 ° S et le haut hémisphère sud (HSH) en-dessous de 30 ° S), les six scénarios produisent également des résultats cohérents pour le HNH et les tropiques (déviation standard inférieure à 30%). Pour le HSH et l'Europe, les flux et leur déviation standard varient entre -1 et 1 Tg an<sup>-1</sup>. Pour tous les scénarios, l'hémisphère nord est un puits net de H<sub>2</sub> tandis que les tropiques représentent une source nette de H<sub>2</sub>. Le flux net pour l'hémisphère sud est soit faiblement positif, faiblement négatif ou nul.
- Globalement, le puits est estimé à -59±4 Tg an<sup>-1</sup>. 95% de ce puits est situé au-dessus de 30 ° Sud dont 38% dans l'hémisphère nord et 57% dans les tropiques. Il faut cependant noter que cette valeur est dépendante de la production photochimique qui n'a pas été optimisée dans cette étude.
- L'Europe géographique représente 6% du dépôt global et 16% du dépôt dans l'hémisphère nord. Les émissions européennes représentent 7 et 20% des émissions globales et de l'hémisphère nord respectivement. Les émissions anthropiques européennes, estimées avec S5, ont une part beaucoup plus importantes, 52% des émissions anthropiques globales et 63% de celles de l'hémisphère nord. En Europe, selon le pays, les émissions totales sont constituées de 50 à 100% d'émissions anthropiques. Ces dernières sont en accord avec l'inventaire des émissions de CO de l'IEER [Thiruchittampalam et Köble, 2004] corrigé avec un facteur 0.034 massique [Yver et collab., 2009] pour obtenir des émissions de H<sub>2</sub>.

## 4.2 Article

Manuscript prepared for Atmos. Chem. Phys.  
with version 3.0 of the L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X class copernicus.cls.  
Date: 1 December 2010

### **A new estimation of the recent tropospheric molecular hydrogen budget using atmospheric observations and variational inversion**

**Camille Yver<sup>1</sup>, Isabelle Pison<sup>1,2</sup>, Audrey Fortems-Cheiney<sup>1</sup>, Martina Schmidt<sup>1</sup>, Philippe Bousquet<sup>1,2</sup>, Frédéric Chevallier<sup>1</sup>, Michel Ramonet<sup>1</sup>, Armin Jordan<sup>3</sup>, Ole A. Søvde<sup>4</sup>, Andreas Engel<sup>5</sup>, Rebecca Fisher<sup>6</sup>, David Lowry<sup>6</sup>, Euan Nisbet<sup>6</sup>, Ingeborg Levin<sup>7</sup>, Samuel Hammer<sup>7</sup>, Jareck Necki<sup>8</sup>, Jakub Bartyzel<sup>8</sup>, Stefan Reimann<sup>9</sup>, Martin K. Vollmer<sup>9</sup>, Martin Steinbacher<sup>9</sup>, Tuula Aalto<sup>10</sup>, Michael Maione<sup>11</sup>, Igor Arduini<sup>11</sup>, Simon O'Doherty<sup>12</sup>, Aoife Grant<sup>12</sup>, William Sturges<sup>13</sup>, Grant Forster<sup>13</sup>, Chris R. Lunder<sup>14</sup>, Vyacheslav Privalov<sup>15</sup>, Nina Paramonova<sup>15</sup>, and Anja Werner<sup>16</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), Gif sur Yvette, France

<sup>2</sup>Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines (UVSQ), Versailles, France

<sup>3</sup>Max Planck Institut für Biogeochemistry, 07701 Jena, Germany

<sup>4</sup>Department of Geosciences, University of Oslo, P.O. Box 1022, Blindern, N-0315 Oslo, Norway

<sup>5</sup>Institut für Meteorologie und Geophysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Frankfurt, Germany

<sup>6</sup>Department of Geology, Royal Holloway, University of London, Egham, United Kingdom

<sup>7</sup>Institut für Umweltphysik, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany

<sup>8</sup>Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH-University of Science and Technology, PL-30-059 Krakow, Al. Mickiewicza 30, Poland

<sup>9</sup>Empa, Swiss Federal Institute for Materials Science and Technology, Laboratory for Air Pollution/Environmental Technology, Ueberlandstrasse 129, CH-8600 Duebendorf, Switzerland

<sup>10</sup>Finnish Meteorological Institute, Climate Change Research, P.O. Box 503, 00101 Helsinki, Finland

<sup>11</sup>Università degli Studi di Urbino, Istituto di Scienze Chimiche, Piazza Rinascimento 6, 61029 Urbino, Italy

<sup>12</sup>School of Chemistry, University of Bristol, United Kingdom

<sup>13</sup>School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, United Kingdom

<sup>14</sup>Norwegian Institute for Air Research, P.O. Box 100, NO-2027 Kjeller, Norway

<sup>15</sup>Voeikov Main Geophysical Observatory, St. Petersburg, Russia

<sup>16</sup>Deutscher Wetterdienst, Meteorologisches Observatorium, Hohenpeissenberg, Germany

---

*Correspondence to:* Camille Yver  
(camille.yver@lsce.ipsl.fr)

### Abstract.

This paper presents an analysis of the recent tropospheric molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) budget with a particular focus on soil uptake and surface emissions. A variational inversion scheme is combined with observations from the RAMCES and EUROHYDROS atmospheric networks, which include continuous measurements performed between mid-2006 and mid-2009. Net H<sub>2</sub> surface flux, soil uptake distinct from surface emissions and finally, soil uptake, biomass burning, anthropogenic emissions and N<sub>2</sub> fixation-related emissions separately were inverted in several scenarios. The various inversions generate an estimate for each term of the H<sub>2</sub> budget. The net H<sub>2</sub> flux per region (High Northern Hemisphere, Tropics and High Southern Hemisphere) varies between -8 and 8 Tg yr<sup>-1</sup>. The best inversion in terms of fit to the observations combines updated prior surface emissions and a soil deposition velocity map that is based on soil uptake measurements. Our estimate of global H<sub>2</sub> soil uptake is  $-59 \pm 4.0$  Tg yr<sup>-1</sup>. Forty per cent of this uptake is located in the High Northern Hemisphere and 55 % is located in the Tropics. In terms of surface emissions, seasonality is mainly driven by biomass burning emissions. The inferred European anthropogenic emissions are consistent with independent H<sub>2</sub> emissions estimated using a H<sub>2</sub>/CO mass ratio of 0.034 and CO emissions considering their respective uncertainties. To constrain a more robust partition of H<sub>2</sub> sources and sinks would need additional constraints, such as isotopic measurements.

## 1 Introduction

With a mixing ratio of about 530 ppb (part-per-billion, 10<sup>-9</sup>), tropospheric H<sub>2</sub> is the second most abundant reduced trace gas in the troposphere after methane (CH<sub>4</sub>). In contrast to CH<sub>4</sub> and other trace gases sharing anthropogenic sources, the observed H<sub>2</sub> mixing ratios are lower in the Northern Hemisphere when compared to the Southern Hemisphere due to the distribution of the sources and sinks of H<sub>2</sub> (Novelli et al., 1999). The mean strength of each term of the H<sub>2</sub> budget is given hereafter as referred to in the literature (Novelli et al., 1999; Hauglustaine and Ehhalt, 2002; Sanderson et al., 2003; Xiao et al., 2007; Price et al., 2007; Ehhalt, 2009). The main sources of H<sub>2</sub> are photochemical production by the transformation of formaldehyde (HCHO) in the atmosphere and incomplete combustion processes. Photolysis of HCHO, a product in the oxidation chain of methane and other volatile organic compounds (VOCs) accounts for 31 to 77 Tg yr<sup>-1</sup> and represents half of the total H<sub>2</sub> source. Fossil fuel and biomass burning emissions, two incomplete combustion sources, account for similar shares of the global H<sub>2</sub> budget (10-23 Tg yr<sup>-1</sup>, or 20 % each). Minor H<sub>2</sub> emissions originate from nitrogen fixation in the continental and marine biosphere and complete the sources (6-11 Tg yr<sup>-1</sup>). H<sub>2</sub> oxidation by free hydroxyl radicals (OH) and enzymatic H<sub>2</sub> destruction in soils must balance these sources because tropospheric H<sub>2</sub> does not show a significant long term trend (Grant et al., 2010b). H<sub>2</sub> oxidation through OH accounts for

8 to 25 Tg yr<sup>-1</sup>, which is equivalent to 20 % to 30 % of the total H<sub>2</sub> sink. H<sub>2</sub> soil uptake, the major sink in the budget (65 to 105 Tg yr<sup>-1</sup> or 70 % to 80 % of the total sink), is responsible for the observed latitudinal surface gradient. It is, however, relatively poorly constrained due to uncertainties regarding its associated physical and chemical processes. Specifically, H<sub>2</sub> uptake is driven by enzymatic and microbial activities linked to H<sub>2</sub> diffusivity, which depend mostly on soil moisture and temperature (Conrad and Seiler, 1981, 1985; Yonemura et al., 1999, 2000a,b; Lallo et al., 2008, 2009; Schmitt et al., 2009).

Although global studies of H<sub>2</sub> mixing ratios using observations from sampling networks began in the 1990s, Schmidt (1978) had already presented meridional profiles of the Atlantic Ocean from ship cruise measurements. Subsequently, Khalil and Rasmussen (1990) announced an increase in H<sub>2</sub> mean mixing ratio based on weekly samplings between 1985 and 1989 at six locations from 71.5 °N to 71.4 °S. Novelli et al. (1999) presented the first estimation of the H<sub>2</sub> budget using observations from the NOAA Earth System Research Laboratory network (52 stations), which covers mainly the Northern Hemisphere but also to some extent the Southern Hemisphere with oceanic samplings and Antarctic sites. This network has been running for H<sub>2</sub> since 1989 with regards to the first sites and was extended progressively to include all of the 52 sites in 1994. The CSIRO Global Flask Sampling Network (ten stations) began sampling in 1992 with a larger focus on the Southern Hemisphere (Langenfelds et al., 2002). Finally, within the AGAGE programme (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment), H<sub>2</sub> has been measured continuously since 1993 at two stations worldwide (Prinn et al., 2000). A small increasing trend was extracted from the analysis of the observations provided by the NOAA network (Novelli et al., 1999) whereas the CSIRO observations exhibited a small decrease (Langenfelds et al., 2002). Since 2006, in the frame of the European project EUROHYDROS, a H<sub>2</sub> monitoring network, focusing mainly on Europe (13 continuous and 5 flask sampling sites) but also worldwide through 10 flask sampling sites outside Europe, was developed (Engel, 2009). The French Atmospheric Network for Greenhouse Gases Monitoring (RAMCES), part of the Laboratory for Climate and Environmental Sciences (LSCE) has provided observations from 10 sites (one of them sampling continuously) to the EUROHYDROS network and contributed with nine additional sites to this study. Parallel to the observations, forward modelling studies were used to provide the first constraints on the H<sub>2</sub> budget (Hauglustaine and Ehhalt, 2002; Price et al., 2007). Nevertheless, since the soil sink, the major loss term, is only known with large uncertainties, it is represented in models with more or less simplified assumptions which lead to a wide range of estimations for every term of the budget and especially for the soil sink, ranging from 40 to 90 Tg yr<sup>-1</sup> (Ehhalt, 2009).

Atmospheric observations combined with a chemistry-transport model and prior information on surface fluxes and sources and sinks within the atmosphere allow (in a Bayesian inversion framework) to retrieve the estimations of the H<sub>2</sub> sources and sinks and their uncertainties. Atmospheric inversions have already been developed to study H<sub>2</sub>, but the



studies remain sparse: Xiao et al. (2007) have used a 2D latitude-vertical 12 box model for atmospheric chemistry in an inversion framework combined with AGAGE, NOAA and CSIRO measurements to estimate the magnitude and variability of  $H_2$  sources and sinks for four semi-hemispheres over the 1993-2004 period. More recently, Bousquet et al. (2010) have provided an analysis of global-to-regional details in the  $H_2$  budget before 2005 based on large regions, using a synthesis inversion, a 3D chemistry transport model and discrete observations from the flask networks of NOAA and CSIRO.

In this paper, we present the mixing ratio measurements of the RAMCES and EUROHYDROS sampling networks (13 continuous stations and 25 flask sampling sites) for  $H_2$  since January 2005. These time series provide information on seasonal cycles and  $H_2$  distribution with latitude. As no NOAA data were available for this period, we have chosen to use only the data from the RAMCES and EUROHYDROS networks. The observations from mid-2006 to mid-2009 are assimilated in a variational inversion to estimate the global  $H_2$  budget. Contrary to Bousquet et al. (2010), the observations are continuous as well as discrete, from a more recent period and they are centred on Europe. Six different scenarios have been elaborated to progressively constrain the terms of the  $H_2$  budget. The results, with a detailed analysis of Europe (where 27 of the 38 sites are located), are presented below.

## 2 Observational network

### 2.1 RAMCES flask sampling network

RAMCES network's central laboratory is located at Gif-sur-Yvette (GIF) near Paris, France. During the period between 2006 and 2009, the RAMCES network analysed air from 19 sampling sites in the world (see Figure 1). At eighteen sites, flasks were sampled weekly or biweekly. At all of the sites except Ivittut (Greenland) site, flask sampling began before the  $H_2$  analyser was installed in the central laboratory of Gif-sur-Yvette to monitor other greenhouse gases ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $SF_6$ ,  $CO$ ). At Gif-sur-Yvette, air is sampled continuously. Table 2 lists the RAMCES flask network sites used in this study (highlighted with an asterisk for the sites additional to the EUROHYDROS network). They are distributed across latitudes from  $40^\circ S$  to  $82^\circ N$  and, for most of them, they provide access to background air that is representative of zonal mean atmospheric composition. At the sites of Tver (Russia), Hegyhatsal (Hungary), Griffin (Scotland) and Orléans (France), monthly to weekly light aircraft flights have sampled the troposphere between 100 and 3000 m. These sites were part of the CARBOEUROPE programme that ended in December 2008. Trainou (France), Puy de Dôme (France), Pic du Midi (France) and Hanle (India) are situated inland but, except for Trainou, which regularly encounters polluted air masses, they are situated at high altitude and away from local anthropogenic influences. All of the other ground sites are coastal and they encounter air masses characterized by long marine back-trajectories.

### 2.2 EUROHYDROS network

In the EUROHYDROS project (September 2006 to September 2009), twenty laboratories from ten different countries participated. In this study, atmospheric  $H_2$  measurements at 31 sites performed by 13 laboratories running over the period 2006 to 2009, are used in the variational inversion (see Table 1, Table 2 and Figure 1). At 13 sites, ambient air is continuously sampled. For three stations (Alert (Canada), Mace Head (Ireland) and Bialystok (Poland)), simultaneous sampling by different laboratories is performed. Seven stations (Egham (UK), Gif-sur-Yvette (France), Heidelberg (Germany), Helsinki (Finland), Krakow (Poland), Tver and Voiekovo (Russia)) sample air in urban or suburban conditions. Continental sites such as Trainou (France) or Schauinsland (Germany) encounter alternatively clean and moderately polluted air masses. At Mace Head, Finokalia (Greece), Troodos (Cyprus) and Begur (Spain), the sampled air is under clean maritime and moderately polluted influences. The remaining stations mainly encounter clean background air. For six sites (Alert, Mace Head, Schauinsland,

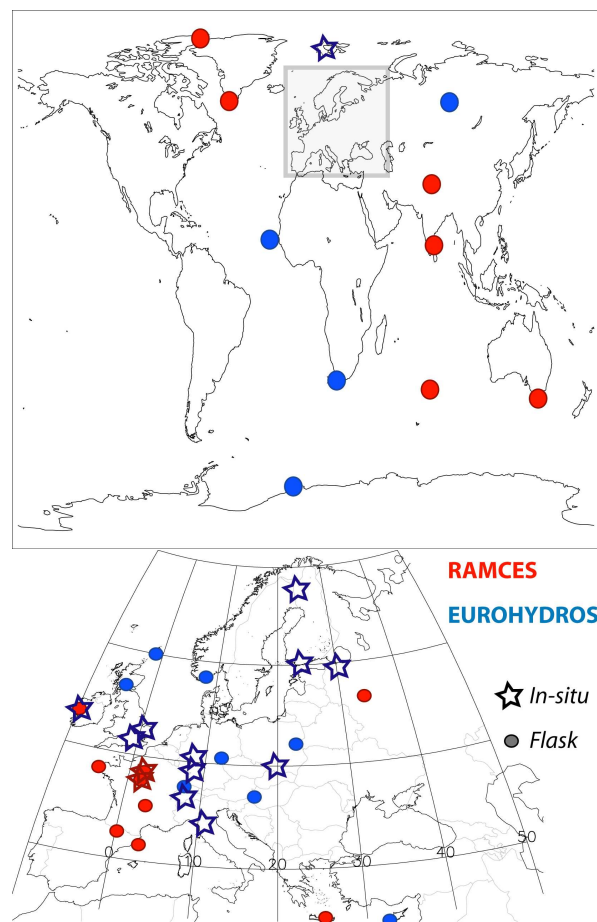


Fig. 1. EUROHYDROS and RAMCES sampling sites used in this study

**Table 1.** Flask sampling network sites (\* RAMCES network (LSCE) sites additional to EUROHYDROS network).

LSCE: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, France; MPI-BGC : Max Planck Institut für Biogeochemie, Germany; RHUL: Royal Holloway, University of London, UK; UHEI-IUP: Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik, Germany

Code	Site	Latitude (°)	Longitude (°)	Altitude (m)	Beginning of H <sub>2</sub> analysis (mm/yy)	Isotopes	Laboratories
ALT	Alert	82.45	-62.52	210	05/07	no	LSCE
ALT	Alert	82.27	-62.31	177	10/04	no	MPI-BGC
ALT	Alert	82.45	-62.52	210	10/04	no	UHEI-IUP
AMS	Amsterdam Island	-37.95	77.53	150	01/05	yes	LSCE
BGU	Begur	41.97	03.3	30	09/05	no	LSCE
BIA	Bialystok	53.14	23.01	182	01/05	no	MPI-BGC
CGO*	Cape Grim	-40.68	144.68	94	03/06	no	LSCE
CPT	Cape Point	-34.35	18.48	260	03/05	no	LSCE
CVR	Cabo Verde	16.52	-24.52	18	03/07	yes	MPI-BGC
FIK	Finokalia	35.34	25.67	152	07/06	no	LSCE
GRI*	Griffin	56.62	-03.78	800 -2000	02/06	no	LSCE
HLE	Hanle	32.78	78.96	4301	05/05	no	LSCE
HNG*	Hegyatsal	46.95	16.65	344	07/05	no	LSCE
IVI*	Ivittuut	61.20	-48.18	15	09/07	no	LSCE
LPO	Ile Grande	48.80	-03.57	30	02/06	no	LSCE
MHD	Mace Head	53.33	-9.90	25	01/06	yes	LSCE
NMY	Neumayer	-70.65	-8.25	42	02/04	yes	UHEI
OXX	Ochsenkopf	53.14	23.01	1022	05/05	no	MPI-BGC
ORL*	Orleans	47.8	02.5	100-3000	06/05	no	LSCE
PDM	Pic du Midi	42.93	0.13	2877	09/05	no	LSCE
PON*	Pondichery	12.01	79.86	30	09/06	no	LSCE
PUY	Puy de Dôme	45.77	02.97	1465	03/06	no	LSCE
SCH	Schauinsland	47.92	7.92	1205	03/05	yes	UHEI-IUP
SIS	Shetland Island	60.05	-1.15	30	10/03	no	MPI-BGC
TRO	Troodos	35.07	-32.88	362	03/07	no	RHUL
TR3*	Trainou	47.96	02.11	311	08/06	no	LSCE
TVR*	Tver	82.45	-62.52	500-3000	08/04	no	LSCE
ZOT	Zotino	60.48	89.21	114	06/01	no	MPI-BGC

**Table 2.** EUROHYDROS continuous stations.

AGH-UST: University of Science and technology, Poland; EMPA: Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Switzerland FMI: Finnish Meteorological Institute, Finland; LSCE: Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, France; MGO: Main Geophysical Observatory, Russia; NILU : Norsk institutt for Luftforskning, Norway; RHUL: Royal Holloway, University of London, UK; UEA, University of East Anglia, UK; UFRA: University of Frankfurt, Institut für Atmosphäre und Umwelt, Germany; UHEI-IUP: Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik, Germany; UNIURB: University of Urbino, Italy; UOB: University of Bristol, UK

Code	Site	Latitude (°)	Longitude (°)	Altitude (m)	Beginning of H <sub>2</sub> analysis (mm/yy)	Laboratories
EGH	Egham	51.42	00.55	41	01/07	RHUL
GIF	Gif sur Yvette	48.70	02.01	20	06/06	LSCE
HEI	Heidelberg	49.40	08.70	116	01/05	UHEI-IUP
HEL	Helsinki	60.20	24.96	50	06/07	FMI
JUN	Jungfraujoch	46.55	7.98	3580	08/05	EMPA
KRK	Krakow	50.02	19.92	220	01/06	AGH-UST
MHD	Mace Head	53.33	-9.90	25	01/06	UOB
MTC	Monte Cimone	44.17	10.68	2165	08/07	UNIURB
PAL	Pallas	66.97	24.12	565	09/06	FMI
TNS	Taunus observatory	50.22	8.45	825	10/06	UFRA
VKV	Voiekov	59.95	30.7	72	08/07	MGO
WAO	Weybourne	52.95	1.12	31	03/08	UEA
ZEP	Zeppelin	78.90	11.88	474	01/06	NILU

Cabo Verde, Amsterdam Island and Neumayer (Antarctica)), hydrogen isotopes in the sampled flasks are analysed by the University of Utrecht.

During the project,  $H_2$  soil deposition velocities were measured at different sites and with different methods (Lallo et al., 2008, 2009; Schmitt et al., 2009; Hammer and Levin, 2009; Yver et al., 2009; Schillert, 2010). These flux estimations were interpolated into a soil uptake map as detailed in Section 3.3.

### 2.3 Sampling technique

In the frame of the EUROHYDROS project, all laboratories were requested to follow the recommendation for good measurement practice, a protocol developed at the beginning of the project (Engel, 2009). The calibration and non-linearity correction strategy, the type of standard gas cylinders, pressure regulators and instrumental set-up were specified there. In particular, all the samples were measured using standard cylinders calibrated against the MPI2009 scale, which has been elaborated for the EUROHYDROS project (Jordan, 2007; Jordan and Steinberg, 2010).

Within the RAMCES network, we followed this strategy as described in detail by Yver et al. (2009). Briefly, a commercial gas chromatograph coupled with a reduction gas detector (RGD) from Peak Laboratories, Inc., California, USA is used to measure  $H_2$  via the reduction of mercuric oxide and the detection of mercury vapour by UV absorption. Sixteen inlet ports are set up on a 16-port Valco valve to connect flask samples to the inlet system. To avoid contamination and reduce the flushing volume of the sample when measuring the flasks, all sample inlet lines can be separately evacuated. Pairs of flasks are sampled at the sites as a rule, to check for sampling error or any malfunction in the sampling equipment. Each flask is then analysed twice to check the reproducibility of the measurements. Statistics on pair and double injection analyses give a reproducibility below 1 % ( $\approx 3$  ppb).

The analysis technique for atmospheric  $H_2$  within the EUROHYDROS network is for most of the laboratories also based on the separation with gas chromatography and the detection with a RGD. The methods, following the recommendation for good measurement practice, are described for some of the laboratories in the following papers: Bonasoni et al. (1997) for UNIURB (see Table 1 for complete name), Hammer et al. (2009); Hammer and Levin (2009) for UHEI-IUP, Aalto et al. (2009) for FMI, Grant et al. (2010b) for UOB and Bond et al. (2010) for EMPA.

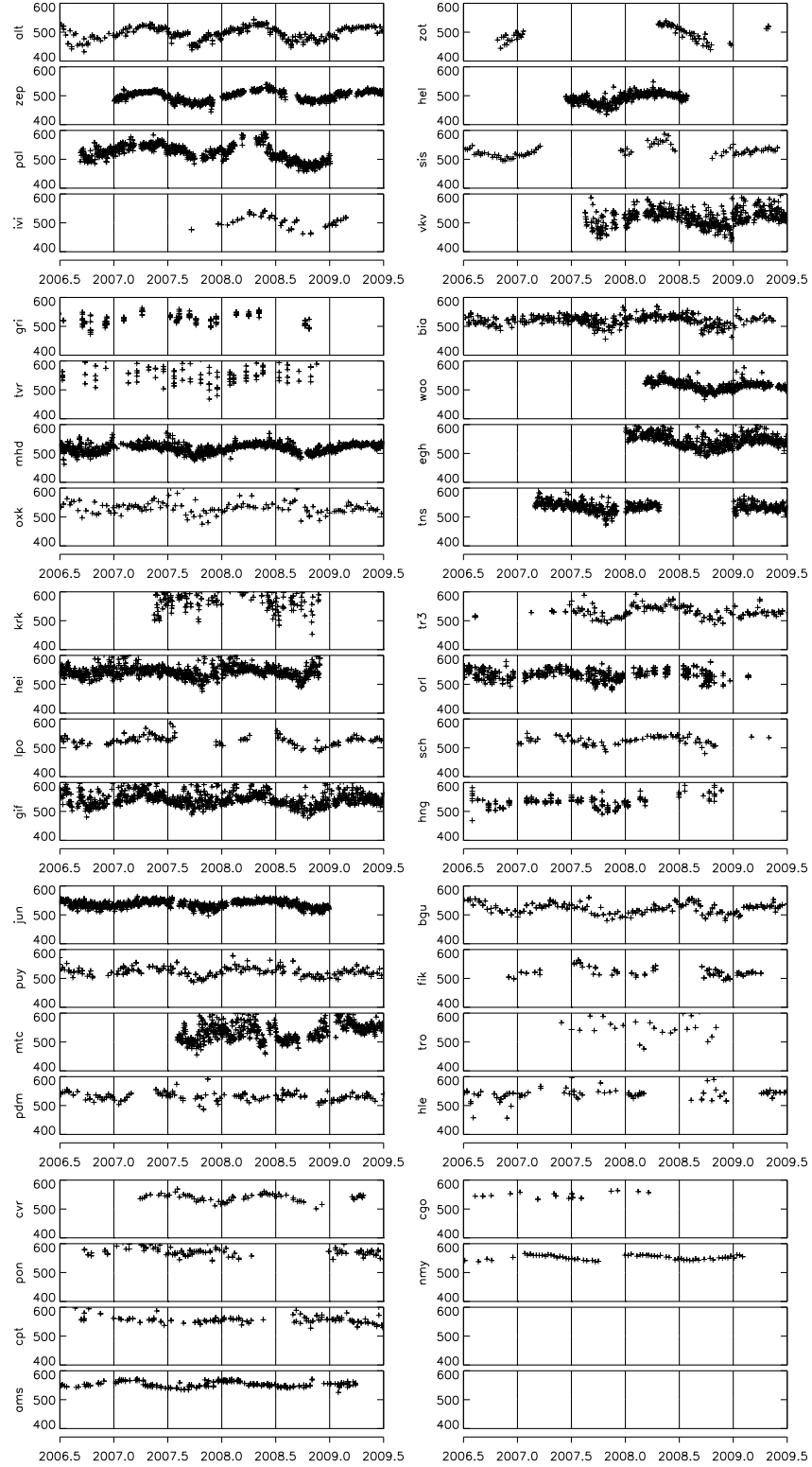
To ensure the compatibility of the data of the different laboratories, regular calibration against the common scale but also comparison of measurements done at the same site (Alert or Mace Head for example) and comparison exercises (Star Robin and Round Robin) were performed. From these last comparisons, the agreement between the 13 laboratories was better than 1.4% (Engel, 2009).

### 2.4 Observations used in the inversion

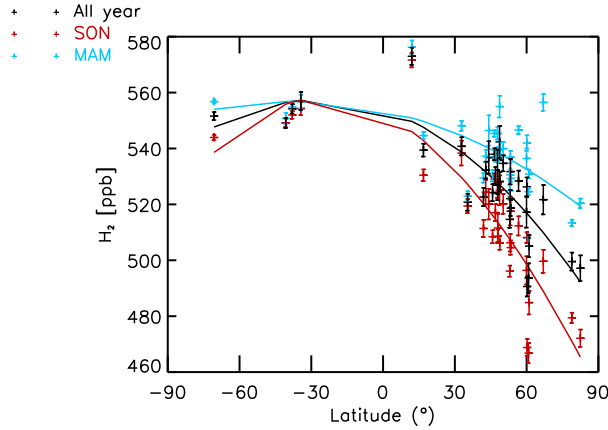
The observations from the 38 RAMCES and EUROHYDROS sites are plotted in Figure 2. The Figure presents the sites by latitude, from the north to the south. For the continuous stations, the daily means are plotted and mixing ratios above 800 ppb, which correspond to strong local pollution events, are excluded. The mean mixing ratios range from  $\approx 500$  ppb at Alert to  $\approx 550$  ppb at Neumayer with a maximum in the Tropics ( $\approx 570$  ppb at Pondichery (India)). We observe a seasonal cycle at all of the sites but with a greater amplitude and deeper minima in the High Northern Hemisphere (HNH, above  $30^\circ\text{N}$ ). In this hemisphere, the seasonal maximum (up to 540 ppb) occurs in the spring (April, May) and the minimum of  $\approx 430$  ppb is observed in the autumn (September, October). In the Northern Tropics (between  $30^\circ\text{N}$  and  $0^\circ\text{N}$ ), the seasonal cycle is shifted by about two months (maximum July and minimum in December), whereas in the High Southern Hemisphere (HSH, below  $30^\circ\text{S}$ ), the seasonal maximum occurs in the austral summer (January, February) reaching up to 580 ppb and the minimum occurs in mid austral winter (August, September) equaling 550 ppb. The maximum amplitude is found in the HNH with about 110 ppb peak-to-through and the minimum is found in the HSH with 30 ppb peak-to-through. These patterns reflect the differences in the location and timing of  $H_2$  sources and sinks. In the HSH and the Tropics, the seasonal variations are mostly explained by the timing of biomass burning emissions and photochemical production, which peak in the summer. The higher minima than in the HNH can be explained by the smaller influence of the soil uptake in the HSH due to the smaller soil surface area in the HSH than in the HNH. In the HNH, the minimum is reached in the autumn when the soil uptake is strongest and the oxidation sources are weaker compared to summer. The maximum occurs in the spring when the soil uptake is the weakest.

In Figure 3, the latitudinal gradient is based on the mean mixing ratio at every site, except for the urban sites such as Heidelberg (Germany), Krakow (Poland), Egham (London suburb, UK) and Tver (Moscow suburb, Russia), where the anthropogenic pollution enhances the background level of  $H_2$ . As already described, the lower mixing ratios are measured in the HNH. Mean mixing ratios show an increase with decreasing latitudes until  $30^\circ\text{S}$  and then show a slight decrease from  $30^\circ\text{S}$  to  $70^\circ\text{S}$ . From the north to the south, the mean gradient is  $\approx 50$  ppb and from the north to the Tropics, it is  $\approx 60$  ppb. According to our colour scheme, the latitudinal gradient is plotted in September/October/November in red and in March/April/May in blue. As expected, in the HNH, the mixing ratios are lower in the autumn than they are in the spring. The latitudinal gradient is also larger in the autumn with  $\approx 70$  ppb than it is in the spring ( $\approx 35$  ppb).

All of these patterns highlight the importance of the soil uptake in the spatiotemporal variations of the  $H_2$  mixing ratios and the need to estimate its strength and variations better.



**Fig. 2.**  $H_2$  time series for sampling sites from RAMCES and EUROHYDROS networks. Measurements are performed by 13 different European laboratories (see Table 1 and Table 2)

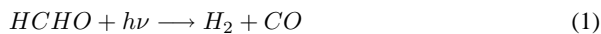


**Fig. 3.** H<sub>2</sub> mean mixing ratio latitudinal gradient. In black, for the whole year, in blue, for March, April, May (MAM) and in red for September, October and November (SON).

### 3 The variational inversion system

#### 3.1 General settings of PYVAR/LMDz-SACS

We use a framework which combines three components: the inversion system PYVAR developed by Chevallier et al. (2005), the transport model LMDzt (Hourdin and Talagrand, 2006) and a simplified chemistry module called SACS (Simplified Atmospheric Chemistry System) (Pison et al., 2009). LMDzt is the off-line version of the general circulation model (GCM) of the Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMDz) (Sadourny and Laval, 1984; Hourdin and Armengaud, 1999). Briefly, LMDzt is used with nineteen sigma-pressure levels in the vertical (first level thickness of 150 m, resolution in the boundary layer of 300 to 500 m and  $\approx 2$  km at the tropopause) and a horizontal resolution of  $3.75^\circ \times 2.5^\circ$  (longitude-latitude). The air mass fluxes used off-line are pre-calculated by LMDz online GCM nudged on ECMWF analysis for horizontal wind. SACS is a simplified methane oxidation chain. SACS keeps only the main species and the major reactions. The intermediate reactions are regarded as very fast compared to the principal reactions. In the atmosphere, the oxidation by OH is the main sink of CH<sub>4</sub>. This reaction is the first in a chain of photochemical transformations which lead to formaldehyde which is also produced from the degradation of volatile organic compounds (VOCs) in the continental boundary layer. H<sub>2</sub> is at the end of the reaction chain along with CO as a product of the transformation of formaldehyde:



Although OH is the essential modulator of this reaction chain, this short-lived compound ( $\approx 1$  s) is not easily measurable on a global scale. Its concentration is estimated only in an indirect way: using methyl chloroform (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> or MCF) which reacts only with OH and the sources of which are quantified with acceptable accuracy (Krol et al., 2003;

Prinn et al., 2005; Bousquet et al., 2005). The adequacy of SACS with the full chemistry-transport model LMDz-INCA is evaluated in Pison et al. (2009). These authors show that the differences between the two chemistry models are significantly smaller than the variability of the concentration fields of the species of interest. To obtain the initial conditions for the simulations with SACS, the full chemistry-transport model LMDz-INCA is used to establish fields of OH and VOCs that are consistent with the initial state of the system (Hauglustaine et al., 2004). The deposition velocities for H<sub>2</sub>, reaction constants and photolysis rates are also given to PYVAR by LMDz-INCA (Hauglustaine and Ehhalt, 2002). SACS can be used to estimate the sources and sinks of CH<sub>4</sub>, CO, HCHO and H<sub>2</sub>. In this work, we focus on only H<sub>2</sub> and the fluxes of CO and CH<sub>4</sub> are assumed to have been optimised and their errors are set to  $\pm 1\%$ , whereas the errors on H<sub>2</sub> are set to  $\pm 100\%$ .

PYVAR is a Bayesian inference scheme formulated in a variational framework. It consists in the minimisation of a cost function  $J(\mathbf{x})$ :

$$J(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b)^T \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_b) + (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y})^T \mathbf{R}^{-1} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - \mathbf{y}) \quad (2)$$

where  $\mathbf{x}$  is the state vector containing the variables that need to be estimated at each model grid cell,  $\mathbf{x}_b$  contains the prior values of the variables and  $\mathbf{y}$  the observations and  $\mathcal{H}$  is the operator representing the chemistry-transport model and the retrieval of the equivalent of the observations.  $\mathbf{B}$  and  $\mathbf{R}$  are the covariance matrices of the error statistics of  $\mathbf{x}_b$  and  $\mathbf{y}$ , respectively. The state vector contains the emission fluxes (here for H<sub>2</sub>) and the average production of HCHO in each cell at eight-day frequency, the average OH concentrations as described by Bousquet et al. (2005) (four latitudinal bands) at the same frequency and the initial conditions for the concentrations (here of H<sub>2</sub>). The system finds the optimal  $\mathbf{x}_a$  which fits the observations and the prior values as weighted by the covariance matrices  $\mathbf{R}$  and  $\mathbf{B}$ . Physical considerations as detailed in Chevallier et al. (2005), are used to infer the errors (variances, spatial and temporal correlations) of the prior. In this study, the errors are set to  $\pm 100\%$  of the maximal flux in the grid cell over the inversion period for H<sub>2</sub>,  $1\%$  of the flux for MCF (in order to constrain OH), CO, CH<sub>4</sub> and HCHO fluxes. The error of  $\pm 10\%$  for OH concentrations is consistent with the differences between estimates of the OH concentrations of several studies (Krol et al., 2003; Prinn et al., 2005; Bousquet et al., 2005). Finally, the error on the initial concentrations of HCHO, MCF and H<sub>2</sub> is set at  $\pm 10\%$ . Temporal correlations are neglected as the state vector is aggregated on a 8-day basis. The spatial correlation are defined by an e-folding length of 500 km on land and 1000 km for the sea and no-correlation between the land and sea. This approach was shown to be as performant as an approach based on more physical properties (Carouge et al., 2010). The observation error matrix  $\mathbf{R}$  is diagonal and filled with the standard deviation of the measurements. A minimum uncertainty of  $\pm 5$  ppb for H<sub>2</sub> and  $\pm 1.2$  ppt for MCF is fixed to account for a minimal representativity error.

The H<sub>2</sub> prior emissions and monthly deposition velocity maps are detailed in Hauglustaine and Ehhalt (2002). No emission inventory exists for H<sub>2</sub> emissions. Therefore, as



CO and H<sub>2</sub> share the same sources (transportation, biomass burning, methane and VOCs oxidation), the H<sub>2</sub> emissions distribution is inferred from the CO emissions distribution (Olivier et al., 1996; Granier et al., 1996; Brasseur et al., 1998; Hao et al., 1996). Emissions are then scaled to fit the estimates given by the various studies presented in Hauglustaine and Ehhalt (2002). N<sub>2</sub> fixation-related emissions are scaled from CO emission maps for marine emissions and from NO<sub>x</sub> emission maps for terrestrial emissions (Erickson and Taylor, 1992; Müller, 1992). Finally, the soil sink is estimated using the dry deposition velocity for CO, which is based on net primary production variations and a ratio between the deposition velocity of H<sub>2</sub> and CO of 1.5 (Hough, 1991; Brasseur et al., 1998). This leads to deposition velocities between zero and 0.1 cm s<sup>-1</sup>.

### 3.2 New developments in PYVAR/LMDz-SACS

In the version presented by Pison et al. (2009), the net flux of H<sub>2</sub> is inverted at the model resolution without separating the sources from the sinks. Only the OH sink can be calculated separately as the result of the optimisation of the concentration of OH. At each time step, the H<sub>2</sub> soil uptake is calculated according to:

$$H_{2\text{deposited}} = v_{\text{dep}}[H_2] \quad (3)$$

with  $v_{\text{dep}}$  representing a constant value at each pixel and time step read from the prior monthly deposition velocity map and  $[H_2]$  representing the mixing ratio.

In this work, we have modified the code to infer separately the soil uptake from the surface sources, by adding the soil uptake specifically as an unknown variable in the state vector. Thus,  $v_{\text{dep}}$  is optimised at each time step and grid cell. In a further attempt to optimise each term of the H<sub>2</sub> budget, the sources are also separately inverted. The emissions are split into three components: fossil fuel, biomass burning and N<sub>2</sub> fixation-related emissions. Prior fossil fuel and biomass burning emissions are inferred from the recent bottom-up CO emission inventory from Lamarque et al. (2008), by applying a mass flux ratio H<sub>2</sub>/CO of 0.034 and 0.02, respectively (Hauglustaine and Ehhalt, 2002; Yver et al., 2009). N<sub>2</sub> fixation-related emissions remain as they were in the previous version and represent about 25 % of the total emissions.

### 3.3 Scenarios elaborated for the inversion

Six scenarios have been elaborated (see Table 3). In scenario S0, we invert the net flux of H<sub>2</sub> using the emission and soil sink maps from Hauglustaine and Ehhalt (2002) as described previously. The first-guess modelling leads to a strong offset with a simulated mean mixing ratio  $\approx 115$  ppb higher than that observed. This can be attributed to the underestimation of the soil sink (Hauglustaine and Ehhalt, 2002).

In scenario S1, we have therefore scaled the initial mean mixing ratios to the observed mean mixing ratios. Moreover, we have used updated prior surface emission fluxes from Lamarque et al. (2008) with H<sub>2</sub>/CO mass ratio of 0.034 and 0.02 for anthropogenic and biomass burning emissions, respectively

(Hauglustaine and Ehhalt, 2002; Yver et al., 2009) and optimised HCHO concentrations from Bousquet et al. (2010). The soil sink map has been scaled by a ratio of 1.28 to take into account the hypothesised underestimation.

In scenarios S2 to S4, the soil sink is separated from the emissions and for each scenario, a different prior soil deposition velocity map is used. The S2 deposition velocity map is the same as that of S1. A bottom-up soil uptake estimation calculated by the Lund-Postdam-Jena Dynamic Global Vegetation Model (LPJ) (Sitch et al., 2003) gives us the map for S3. This model combines process-based, large-scale representations of terrestrial vegetation dynamics (with feedbacks through canopy conductance between photosynthesis and transpiration) and land-atmosphere carbon and water exchanges in a modular framework. Ten plants functional types are taken into account and responses to fire and vegetation densities are updated annually whereas vegetation and soil water dynamics are modelled on a daily time interval.

For S4, the monthly map was produced for the EURO-HYDROS project by the Oslo CTM2, an eulerian chemical transport model (Svde et al., 2008), in combination with soil deposition velocities estimated within the project with bottom-up and top-down methods compiled in Schillert (2010)).

Finally, in scenario S5, surface emissions are further separated into three components: fossil fuel, biomass burning and N<sub>2</sub> fixation-related emissions. Scenario S5 uses the prior deposition velocity map from S4.

### 3.4 Characteristics of the soil deposition velocity maps

As stated in the previous paragraph, we use three different soil deposition velocity maps as prior in the model. These maps are presented in Figure 4. They present some common large scale features but differ for the magnitude and distribution of regional uptake. On a large scale, the highest values are found during summer. In winter, the maximum values are located in the Southern Hemisphere and in summer they are located in the Northern Hemisphere except for the S3 map where high deposition velocities are found in the Southern Hemisphere throughout the year. The first two maps (S0 and S3) are more detailed since they are based on vegetation maps. The last one (S4) was created using deposition velocity measurements combined with the driving meteorology of the Oslo CTM2. These measurements remain sparse and were thus extrapolated to latitudinal bands. The first map (S0) that supposedly underestimates the soil sink is nevertheless the one having the greatest velocities, up to 0.14 cm s<sup>-1</sup>, whereas the S3 map only reaches 0.07 cm s<sup>-1</sup> and the Oslo one (S4) only reaches 0.06 cm s<sup>-1</sup>. However, if we plot the mean latitudinal deposition velocity versus the latitude (on the lower panel), different patterns appear. S0, S3 and S4 present a similar global pattern in winter, whereas the summer total of S3 is smaller than it is in the two other maps. The yearly total reaches 42, 36 and 46 cm s<sup>-1</sup> for S0, S3 and S4 respectively.

S3 is characterised by the absence of large spatiotemporal variations and the smallest global total value. In this map, there is no hotspot but a lower deposition velocity above

**Table 3.** Scenarios used in this study

Scenario	Model	Prior
S0	original settings ( $H_2$ net flux inverted)	original settings (as in Pison et al. (2009))
S1	original settings	new fluxes and new initial mixing ratios
S2	separate sink	new fluxes and new initial mixing ratios
S3	separate sink with LPJ deposition velocity map	new fluxes and new initial mixing ratios
S4	separate sink with Oslo CTM2 deposition velocity map	new fluxes and new initial mixing ratios
S5	separate sink and sources (biomass burning, fossil fuel and others) with Oslo CTM2 deposition velocity map	new fluxes and new initial mixing ratios

30°N than below (except for the Sahara region with the desert and Australia).

S0 presents important spatiotemporal variations with marked hotspots. In the winter, these hotspots are observed in Brazil and southern Africa (United Republic of Tanzania, Republic of Mozambique, Zambia and Angola). In summer, hotspots are observed mostly in North America and in the north of Russia.

In S4 map, the latitudinal deposition velocity presents spatiotemporal variations as well, but contrary to S0, there are no hotspots. In winter, the larger values are found in South America and southern Africa too but more so at the southern latitudes (Argentina and South Africa). Since the soil uptake is extrapolated from latitudinal bands, there are also large values in southern Australia. In summer, the greater deposition velocities are observed above 30°N.

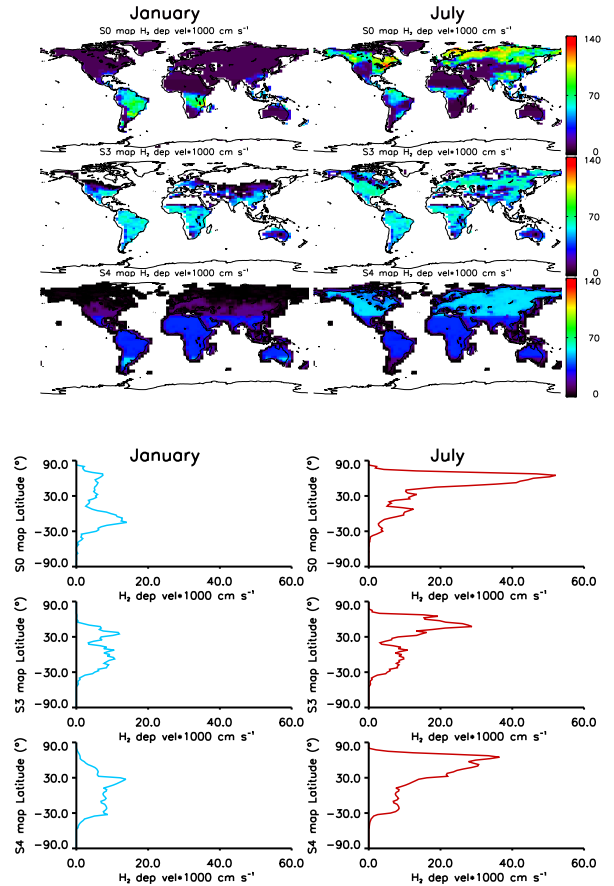
The three maps thereby present great differences in their distribution and we can expect to find important differences in the first-guess simulations.

## 4 Results and Discussion

### 4.1 Evaluation of the first-guess and inverse simulations

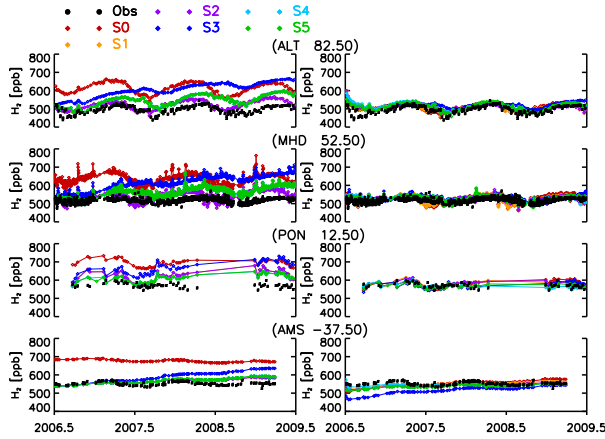
We present, in Figure 5, the simulated and observed mixing ratios for four sites: the northernmost site, Alert in Alaska, a mid-latitudinal site, Mace Head in Ireland, a northern tropical site, Pondichery in India and the southern hemispheric site, Amsterdam Island. Observations are plotted with black filled circles. Simulated mixing ratios are plotted in coloured diamonds with first-guess mixing ratios modelled with the prior emissions on the left panel and inverted mixing ratios on the right panel. As S1 and S2 as well as S4 and S5 use the same prior information, their first-guess mixing ratios are superimposed.

As previously mentioned, the first-guess mixing ratios using prior emissions from S0 are overestimated by about 115 ppb. For the other scenarios, the mixing ratios have been scaled and the prior fluxes have been updated so that the mean difference is lower than 40 ppb, except for S3, which presents a mean difference of 87 ppb due to a drift in time as the prior budget is not balanced. At Alert, the first-guess



**Fig. 4.** On the upper panel: the three soil deposition velocity maps used in this study. Bottom panel: the mean latitudinal deposition velocity is plotted against the latitude for each map. In each panel, top: from Hauglustaine and Ehhalt (2002), middle: from Sitch et al. (2003), bottom: from Oslo CTM2 based on Schillert (2010)

simulated seasonal cycle of S0 to S2 follows the observed cycle with a maximum in autumn and a minimum at the beginning of spring. For S3 through S5, the seasonal cycle is about two months late. At Mace Head, on the contrary,



**Fig. 5.**  $H_2$  mixing ratios at Alert, Mace Head, Pondichery and Amsterdam Island. Black filled circles plot the observations, diamonds simulated mixing ratios. Each scenario is represented by a different color, S0 and S1 in a red color scale, S2 to S4 in a blue color scale and S5 in green. On the left panel, the prior simulations and on the right panel, the posterior simulations.

the first-guess simulated seasonal cycle of S0 to S2 is about two months in advance, whereas S3, S4 and S5 follow the observed cycle. For the other sites, the weak seasonal cycle is well reproduced. The first-guess mixing ratios of S3, S4 and S5 present a qualitatively better agreement with the observed seasonal cycle. The seasonal amplitude is fairly reproduced by all of the first-guess simulations except for S3, for which the seasonal amplitude is weaker. For all of the sites, the first-guess mixing ratios of S3, S4 and S5 present a drift of 50, 30 and 30  $ppb\ yr^{-1}$  respectively. This is due to the fact that the prior  $H_2$  budget is not balanced since we use different soil deposition maps. We also see a slight decrease in S0 first-guess mixing ratios for Amsterdam Island which is not observed in the measurements.

After inversion, as expected, the simulated mixing ratios fit the observations better in terms of amplitude as well as seasonal cycle. The mean difference between observations and simulated mixing ratios is thus nearly zero. The mean coefficient of correlation between the observations and the simulations increases by  $\approx 100\%$ . The better correlation for the scenarios including the separate soil uptake optimisation is found for S4 with a mean difference around  $-1.5\ ppb$  ( $+35\ ppb$  for the first-guess), a standard deviation of  $17\ ppb$  ( $47\ ppb$  for the first-guess) and a coefficient of correlation of  $0.6$  ( $0.4$  for the first-guess). S5, where the sources are further separated presents very close results.

#### 4.2 Inverted fluxes

For each process in the  $H_2$  budget, the flux interannual variations remain small, below  $\pm 5\ Tg\ yr^{-1}$ . All of the scenarios are consistent for the interannual variations in terms of pattern and amplitude (not shown). In Figure 6, the mean

seasonal cycle in 2006-2009 is plotted for all of the scenarios. For each process, we have studied three regions: the High Northern Hemisphere (HNH) above  $30^\circ N$ , the Tropics, between  $30^\circ N$  and  $30^\circ S$  and the High Southern Hemisphere (HSH) below  $30^\circ S$ . As explained before,  $H_2$  photochemical production and OH loss are strongly constrained and therefore, the inverted fluxes stay close to the prior fluxes. The difference of  $\approx 5\ Tg\ yr^{-1}$  between S0 and the others scenarios for the photochemical production is due to the change of the prior HCHO concentrations between the first scenario and the others. The priori soil uptake and the emissions are set with an error of  $100\%$  and are therefore more subject to changes. The soil uptake seasonal cycle presents large variations in the HNH. S0 and S1, where the soil uptake is not separately inverted, exhibit their maximum in June. For S2, with the separated inversion of the soil uptake, the maximum is shifted in July and for S3 and S4, the maximum is shifted in August. In comparison, the soil uptake measurements, obtained with bottom-up and top-down methods and used to create the S4 deposition velocity map, are maximum at the end of August or the beginning of September. Moreover, the observed mixing ratios, which are dominated by the uptake in the HNH, are minimum at the end of summer as well. The shift from June to August shows that we are able to reproduce the seasonal cycle of the soil uptake better than with the previous assumptions. In the Tropics and the Southern Hemisphere, no seasonal cycle is apparent and the mean value is consistent among all of the scenarios.

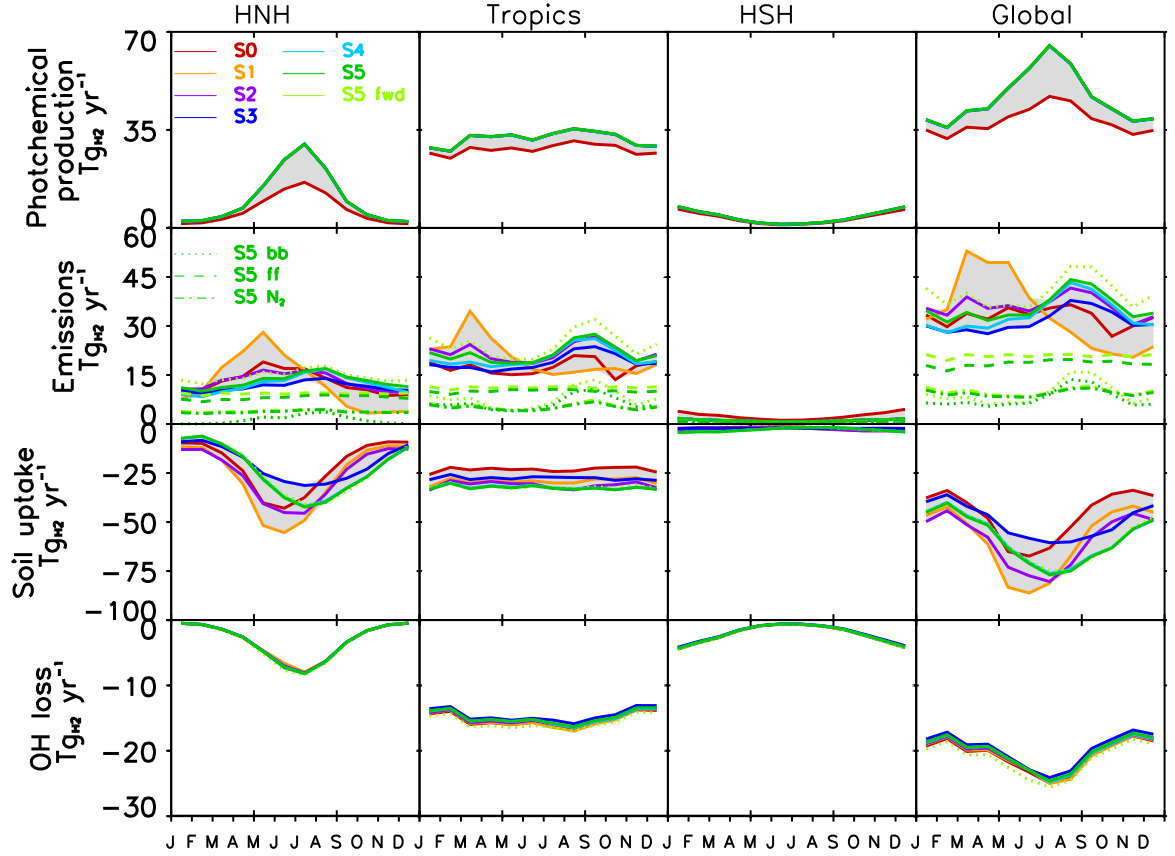
In S0, it was believed that the soil sink was too weak in the HNH (Hauglustaine and Ehrlert, 2002), so in S1 and S2 we have increased this sink by  $30\ \%$ .

In S1, we still invert the net  $H_2$  flux and the soil sink remains nearly the same as the prior flux. In S2, since we separately invert the soil sink and the surface emissions, the deposition velocities are optimised and the resulting HNH soil uptake is nearly back to the value of S0. This seems to imply that the soil uptake in S0 was not that weak but that the offset between the simulated mixing ratios and observations has other causes.

Overall, the seasonal cycle of the surface emissions peaks in the HNH in June for S0 to S2 and in August for S3 to S5. This can be explained by the change in the seasonality of the soil uptake which shifts from June to August as well, highlighting the fact that the different processes are not completely independently inverted. In the Tropics, two maxima are observed, one in March and the second in September. They coincide with the biomass burning maxima of each hemisphere, in March in the south and in August/September in the north (van der Werf et al., 2006). Bousquet et al. (2010) found two peaks as well, the first one in mid-March and the second, which is also the larger one, in September. S2, S4 and S5 reproduce this same pattern. The southern maximum is clearly apparent for S1, S2 and S5 but weak for S0, S3 and S4. Except for S1, the second maximum in September is larger. We observe good agreement among all of the scenarios, except for S0, for the amplitude of the summer peak. In the Southern Hemisphere, there are only very small surface emissions.

In S5, we have separately inverted the emissions in three





**Fig. 6.** Posterior seasonal cycle of  $H_2$  fluxes for four regions (HNH: High North Hemisphere, above  $30^\circ N$ ; Tropics, between  $30^\circ N$  and  $30^\circ S$ ; HSH: High Southern Hemisphere, below  $30^\circ S$ ). Each scenario is represented by a different color, S0 and S1 in red scale, S2 to S4 in blue scale and S5 in green. Separated emissions of S5 are plotted with dots for the biomass burning emissions, with dashes for the anthropogenic emissions and with dashes-dots for the  $N_2$  fixation-related emissions.

different processes. Biomass burning (dark green dots), anthropogenic (dark green dashes) and  $N_2$  fixation-related (dark green dashes-dots) emissions are plotted in the same panel as the total surface emissions are. The prior is overplotted in light green with the same symbols for each source. The seasonality is mainly driven by the biomass burning emissions whereas the anthropogenic and  $N_2$  fixation-related emissions are more or less constant throughout the year.

From the analysis of the differences between the observations and the simulated mixing ratios and from these last remarks, it can be concluded that S5 is the more pertinent scenario. Therefore, the following discussion on the  $H_2$  budget focuses on the results of this scenario.

#### 4.3 $H_2$ budget

In Table 4, the mean estimation for each term of the global and regional budget is calculated for 2007, 2008 and the whole period based on scenario S5. The global estimations for each term as given in Xiao et al. (2007) and Bousquet et al. (2010) are added in Table 4. The uncertainties for our

study are represented by the standard deviation of scenarios S1 through S5. We do not include S0 because, in this scenario, the prior HCHO flux is  $\approx 5 \text{ Tg yr}^{-1}$  lower than the prior flux in the other scenarios and, as explained previously, prescribed with small uncertainties. Moreover, the uncertainties of Table 4 do not include all of the sources of uncertainties. They should therefore be considered as a lower estimate. For Bousquet et al. (2010), we have indicated the standard deviation of the sensitivity inversions based on the reference scenario (external errors). The errors in Xiao et al. (2007) include model uncertainties, absolute calibration error and errors in the assumed transportation source strength. For each region, we indicate the relative proportion of each regional source or sink in comparison with the global source or sink. Figure 7 represents this budget per process and per region. All of the scenarios produce a consistent process-based view (maximum standard deviation of 15 %). From a region-based view, the total  $H_2$  flux ranges between -8 and +8  $\text{Tg yr}^{-1}$ . For these small fluxes, it is not adequate to use the relative standard deviation (varying between 18 % and 160 %) but we observe standard deviations below 2  $\text{Tg yr}^{-1}$ .

**Table 4.** H<sub>2</sub> budget per process in Tg yr<sup>-1</sup> (\* in Bousquet et al. (2010) the fossil fuel and N<sub>2</sub> fixation related emissions are inverted together). The indicated error represents the standard deviation of the different scenarios for this study, the standard deviation of the sensitivity inversions for Bousquet et al. (2010) and for Xiao et al. (2007), the model uncertainties, absolute calibration error and errors in the assumed transportation source strength. The % represent the part of each regional term in the global term. The separated emission terms are not associated with error in this study as we did not perform several sensitivity tests.

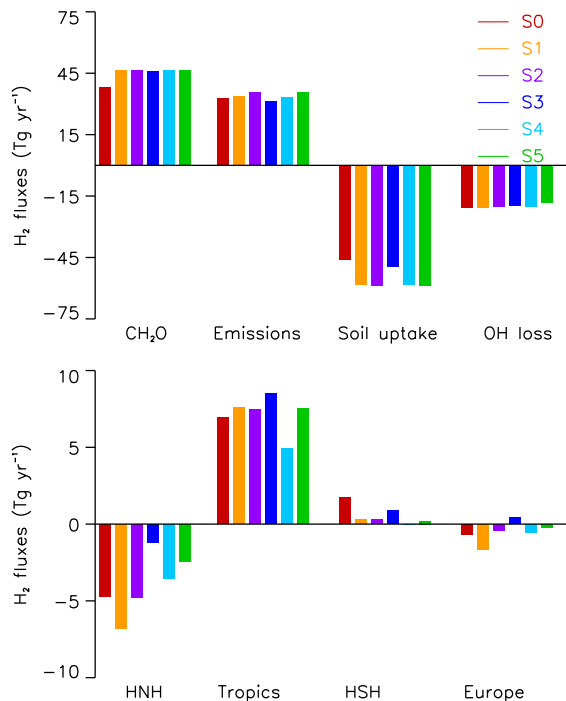
Global	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
			This study	Bousquet et al. (2010)	Xiao et al. (2007)
Biomass Burning	7.8	7.7	7.8	10±2	12±3
Fossil fuel	18.8	18.3	18.5	22±3*	15±10
N <sub>2</sub> fixation	9.5	9.4	9.4	*	-
Emissions	36.0±2.2	35.4±2.3	35.7±1.9	32±5	27±9
Photochemical production	46.9±0.1	46.5±0.1	46.5±0.1	48±4	76±13
OH loss	-18.1±1.0	-18.2±1.0	-18.2±1.0	-18±1	-18±3
Soil uptake	-58.0±4.2	-59.9±3.6	-58.8±4.0	-62±3	-84±8
North hemisphere	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
Biomass Burning	1.3	1.3	1.3		
Fossil fuel	8.3	8.0	8.0		
N <sub>2</sub> fixation	3.7	3.7	3.7		
Emissions	13.3±0.7	13.0±1.0	13.0±0.7 (36%)	50%	37%
Photochemical production	10.7±0.0	10.6±0.0	10.6±0.0 (23%)	33%	17%
OH loss	-2.9±0.1	-2.9±0.1	-2.9±0.1 (16%)	22%	12%
Soil uptake	-22.5±2.9	-23.8±2.2	-23.3±2.6 (40%)	53%	39%
Tropics	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
Biomass Burning	6.3	6.3	6.4		
Fossil fuel	10.2	10.0	10.1		
N <sub>2</sub> fixation	5.1	5.1	5.1		
Emissions	21.6±1.6	21.3±1.4	21.6±1.2 (61%)	47%	62%
Photochemical production	32.2±0.0	31.9±0.0	31.9±0.0 (69%)	38%	75%
OH loss	-13.4±0.8	-13.4±0.8	-13.4±0.8 (74%)	50%	77%
Soil uptake	-32.5±2.1	-33.0±2.1	-32.6±2.1 (55%)	18%	55%
South hemisphere	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
Biomass Burning	0.1	0.1	0.1		
Fossil fuel	0.4	0.4	0.4		
N <sub>2</sub> fixation	0.6	0.6	0.6		
Emissions	1.1±0.0	1.1±0.0	1.1±0.0 (3%)	3%	1%
Photochemical production	4.1±0.0	4.0±0.0	4.0±0.0 (8%)	29%	8%
OH loss	-1.9±0.1	-1.9±0.1	-1.9±0.1 (10%)	28%	11%
Soil uptake	-3.0±0.4	-3.0±0.4	-3.0±0.4 (5%)	29%	6%

For all of the scenarios, the HNH is a net sink of H<sub>2</sub> and the Tropics are a net source. Globally,  $\approx 47$  Tg yr<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub> are produced by photochemical production and  $\approx 18$  Tg yr<sup>-1</sup> are consumed by the OH reaction. Approximately 36 Tg yr<sup>-1</sup> are emitted and  $\approx 59$  Tg yr<sup>-1</sup> are deposited in the soils. This budget leads to a tropospheric burden of 166 Tg and a life time of 2.2 years. This budget is consistent with most of the previous studies about H<sub>2</sub> cycle.

Every process has a larger flux in the Tropics than it has in the HNH or HSH. Tropical processes represent between 55 % and 74 % of global processes depending on the flux types. Indeed, the photochemical production and the OH sink depend strongly on insolation which is maximum in the Tropics. The tropical maximum in the surface emissions is

due to biomass burning emissions. For the maximum of soil uptake in the Tropics (55%), as Xiao et al. (2007) have already proposed, one explanation could be that the tropical soils are more efficient in terms of uptake than the extra-tropical soils are. It could also be linked to the optimum conditions in the humidity and temperature of this region. The soil sink in the HNH nevertheless represents 40 % of the global soil sink.

The mean values of the global budget remain, within the uncertainties, compatible with the one presented in Bousquet et al. (2010). The budget from Xiao et al. (2007) differs significantly except for the OH loss. Their emissions are lower but their photochemical production and their soil uptake are more than 20 Tg yr<sup>-1</sup> larger than in our work. The repar-

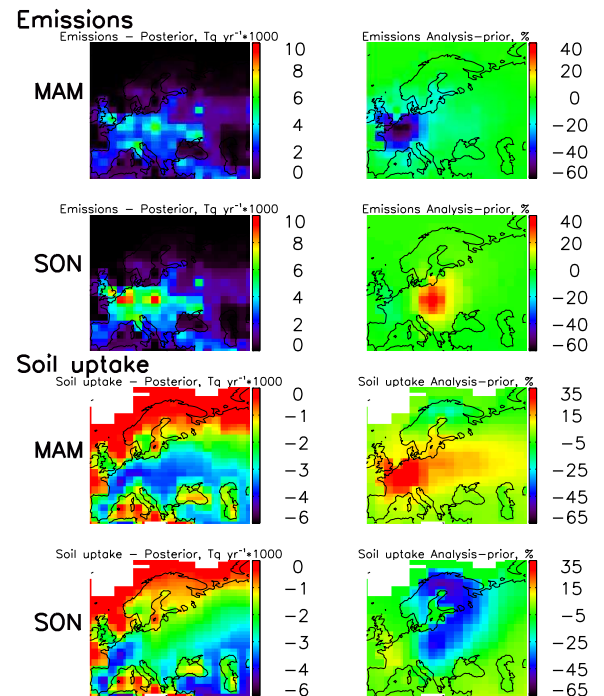


**Fig. 7.** Posterior  $H_2$  budget per process (above) and regions (below). Each colour bar represents a scenario.

tition between the different regions is more consistent with Xiao et al. (2007) than with Bousquet et al. (2010). This result can be explained by the fact that, in this study and in Xiao et al. (2007), the budget was analysed through the same latitudinal bands, whereas Bousquet et al. (2010) used large regions that did not exactly fit these latitudinal bands. Finally, our estimate of biomass burning-related emissions is the same order of magnitude as Bousquet et al. (2010) and Xiao et al. (2007) but our estimation represents only 22 % of the total emissions against 31 % and 44 % for Bousquet et al. (2010) and Xiao et al. (2007), respectively.

#### 4.4 Focus on Europe

In this study, Europe contains the largest number of observation sites. Therefore, one can expect to have sufficient constraints to improve our knowledge on the sources and sinks of  $H_2$  for this part of the world. As seen in Figure 7, Europe, as part of the HNH, seems to be a net sink of  $H_2$ . In Figure 8, the posterior flux map and the difference between posterior and prior in percentage of the prior for the S5 surface emissions and soil uptake are plotted. To observe the difference better, the data are interpolated on a higher resolution grid ( $1^\circ \times 1^\circ$ ). The emissions in Europe present the same pattern in the spring and autumn. However, in the autumn, the emissions are slightly higher (maximum of  $8\ Tg\ yr^{-1}$ ), than they are in the spring (maximum of  $5\ Tg\ yr^{-1}$ ). This autumnal flux can be explained, from the seasonal cycle (see Figure 6), by a combination of enhanced biomass burning and  $N_2$  fixation-



**Fig. 8.** S5 posterior flux map (on the left) and difference between S5 posterior and prior in % of the prior (on the right) fluxes for the surface emissions (above) and soil uptake (below) zoomed on Europe for March, April and May (MAM) and September, October and November (SON).

related emissions at the end of the summer and a small increase of the anthropogenic emissions at the end of the year. The differences between prior and posterior range from -60 to 0 % in spring and from -15 to +30 % in autumn for the emissions. This means that in spring, the inversion reduces European prior emissions, especially in western Europe. In autumn, western prior emissions are only slightly decreased, but eastern prior emissions are largely increased by the inversion. Globally, the spring soil uptake is smaller than the autumn soil uptake especially in the boreal region and the south of Europe. The uptake in central Europe, smaller in autumn than in summer, may be explained by early snow in the alpine region in autumn. The differences between prior and posterior range from -7 to +35 % in spring and from -58 to +10 % in autumn. The spring soil uptake is increased in all of Europe compared to the prior estimate. In autumn, a large decrease of the prior soil uptake is found for northern Europe, whereas western Europe flux is increased compared to the prior.

In Table 5, the emissions and the soil uptake are detailed for seven countries or groups of countries in Table 5: geographical Europe (including the European part of Russia, west of the Ural mountains); Europe (27 countries); France; Germany; the United Kingdom and Ireland; Scandinavia and Finland; Spain, Italy and Portugal. In terms of emissions, geographical Europe represents 6 % and 18 % of the global

**Table 5.** H<sub>2</sub> budget per country in Europe in Tg yr<sup>-1</sup>. **In bold, the anthropogenic emissions from S5. In italics, the anthropogenic emissions from IEER (Thiruchittampalam and Köble, 2004)**

Emissions (Tg yr <sup>-1</sup> )	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
			Total	Anthropogenic	Anthropogenic from IEER
Europe (geographical)	2.2±0.1	2.3±0.3	2.2±0.5	<b>1.4</b>	<i>1.5</i>
Europe (27)	1.2±0.1	1.4±0.1	1.3±0.3	<b>0.9</b>	<i>1.0</i>
France	0.2 <0.1	0.2 <0.1	0.2±0.1	<b>0.2</b>	<i>0.2</i>
Germany	0.2 <0.1	0.2 <0.1	0.2±0.1	<b>0.1</b>	<i>0.1</i>
UK + Ireland	0.1 <0.1	0.1 <0.1	0.1 <0.1	<b>0.1</b>	<i>0.1</i>
Scandinavia + Finland	0.1 <0.1	0.1 <0.1	0.1 <0.1	<b>0.1</b>	<i>0.1</i>
Spain+Italy+Portugal	0.3 <0.1	0.3 <0.1	0.3 <0.1	<b>0.2</b>	<i>0.2</i>
Soil uptake (Tg yr <sup>-1</sup> )	2007	2008	mid 2006-mid 2009		
Europe (geographical)	-3.9±0.9	-4.0±0.9	-3.9±1.1		
Europe (27)	-1.6±0.5	-1.7±0.46	-1.6±0.6		
France	-0.3 <0.1	-0.3 <0.1	-0.3±0.1		
Germany	-0.2 <0.1	-0.2 <0.1	-0.2±0.1		
UK + Ireland	-0.1 <0.1	0.0 <0.1	-0.1 <0.1		
Scandinavia + Finland	-0.3±0.2	-0.4±0.2	-0.3±0.2		
Spain+Italy+Portugal	-0.3±0.1	-0.3±0.1	-0.3±0.2		

and HNH emissions respectively. The European soil uptake accounts for 7 % and 17 % of the global and HNH uptake respectively. Anthropogenic emissions account for 52 % of the total emissions globally, 62 % in the HNH and 72 % in Europe (27 countries). In Europe, depending on the countries, anthropogenic emissions account for 50 % to 100 % of the total emissions. As written above, there is no bottom-up inventory of H<sub>2</sub> emissions. We have then compared our results with the inventory from the Institute for Energy and Environmental Research (IEER) (Thiruchittampalam and Köble, 2004), which is not used as prior information (see Table 5). We have scaled the CO emissions with the anthropogenic H<sub>2</sub>/CO mass ratio of 0.034 as found in Yver et al. (2009). The two sets of values agree well with one another. The mean difference lies around 10%. Uncertainties on inventories are not yet produced quantitatively but the EDGAR database has proposed ranges of uncertainties: low ( $\pm 10$  %), medium ( $\pm 50$  %) and large ( $\pm 100$  %) (Olivier et al., 1996). For CO, most uncertainties by source types are reported as “medium”, therefore making our results consistent with IEER estimates, within their respective uncertainties.

## 5 Conclusions

This work presents the results of an inversion of tropospheric H<sub>2</sub> sources and sinks at a grid cell resolution for the period between mid-2006 and mid-2009. The model focuses on soil uptake and surface emissions. Overall, the results of this study agree with those of previous studies with regard to a lifetime of about two years, a soil uptake of  $\approx 58$  Tg yr<sup>-1</sup> and emissions of  $\approx 34$  Tg yr<sup>-1</sup> for a total source of  $\approx 80$  Tg yr<sup>-1</sup>. All of the inversions performed with the six scenarios are fairly consistent with one another in terms of the processes (standard deviation  $\approx 15$  %) and the regions (standard de-

viation  $< 2$  Tg yr<sup>-1</sup>). From the several scenarios that have been elaborated, the best one (S5) in terms of fit to the mean atmospheric mixing ratio, seasonal cycle and flux measurements combines a separate inversion of the soil sink and of the sources in three terms and a soil deposition velocity map based on soil uptake measurements. Our estimation for the global soil uptake is  $-59 \pm 4$  Tg yr<sup>-1</sup>. Ninety-five per cent of this uptake is located in the HNH (40 %) and the Tropics (55 %). No significant trend is found for the soil uptake or any of the other processes of the H<sub>2</sub> budget throughout 2006-2009. To study the emissions better, one scenario (S5), has been implemented with a separate inversion of the sources in three processes (biomass burning, fossil fuel and N<sub>2</sub> fixation related emissions). This scenario shows that the seasonal variability of the emissions is mainly driven by the biomass burning emissions. Finally, we have focused our analysis on Europe and compared the anthropogenic emissions with a CO inventory scaled with a H<sub>2</sub>/CO mass ratio of 0.034. Anthropogenic emissions represent 50 % to 100 % of the total emissions depending on the country. The model and the inventory agree with one another within their respective uncertainties. A further step will be to invert other relevant species with H<sub>2</sub> such as CH<sub>4</sub>, CO and HCHO, which is a unique capability of our multispecies inversion system (Pison et al., 2009). In particular, the optimisation of the HCHO flux, which is fixed in this work, would have an important influence on the H<sub>2</sub> budget through the process of photochemical production.

Future inversions of H<sub>2</sub> sources and sinks should gain robustness by including observations of other networks but also by including observations of the deuterium enrichment of H<sub>2</sub> ( $\delta D$  of H<sub>2</sub>), as shown in Rhee et al. (2006); Price et al. (2007). Several groups have produced  $\delta D$  observations (Gerst and Quay, 2001; Rahn et al., 2003; Röckmann et al., 2003; Rhee et al., 2006; Price et al., 2007). Within the EUROHYDROS

project,  $\delta D$  observations from six sampling sites are available for the recent years (from 2006). The isotopic signatures for fossil fuel, biofuel, biomass burning, and ocean sources are all depleted in  $\delta D$  relative to the atmosphere, whereas photochemical production of H<sub>2</sub> has a large positive isotopic signature. On the sink side, OH loss fractionates more than soil uptake (Price et al., 2007). The tropospheric  $\delta D$  is about  $+130 \pm 4\%$  (Gerst and Quay, 2000). Assimilating  $\delta D$  observations together with H<sub>2</sub> observations could bring new constraints on H<sub>2</sub> budget if the different isotopic signatures can be determined with a good precision.

**Acknowledgements.** We gratefully thank Mathilde Grand and Vincent Bazantay for performing the flasks and in-situ analyses for the RAMCES network as well as the people involved in the samplings and analyses for the EUROHYDROS network. Thank you to Frédéric Chevallier for the precious help on the modelling part and to the computing support team of the LSCE. This work was carried out under the auspices of the 6<sup>th</sup> EU framework program # FP6-2005-Global-4 'EUROHYDROS- A European Network for Atmospheric Hydrogen Observations and Studies'. RAMCES is funded by INSU and CEA.

## References

- Aalto, T., Lallo, M., Hatakka, J., and Laurila, T.: Atmospheric hydrogen variations and traffic emissions at an urban site in Finland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7387–7396, 2009.
- Bonasoni, P., Calzolari, F., Colombo, T., Corazza, E., Santaguida, R., and Tesi, G.: Continuous CO and H<sub>2</sub> measurements at Mt. Cimone (Italy): Preliminary results, *Atmospheric Environment*, 31, 959–967, 1997.
- Bond, S., Vollmer, M., Steinbacher, M., Henne, S., and Reimann, S.: Atmospheric molecular hydrogen (H<sub>2</sub>): Observations at the high-altitude site Jungfraujoch, Switzerland, *Tellus B*, p. no, 2010.
- Bousquet, P., Hauglustaine, D. A., Peylin, P., Carouge, C., and Ciais, P.: Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2635–2656, 2005.
- Bousquet, P., Yver, C., Pison, I., Li, Y. S., Fortems, A., Hauglustaine, D., Szopa, S., Peylin, P., Novelli, P., Langenfelds, R., Steele, P., Ramonet, M., Schmidt, M., Simmonds, P. G., Foster, P., Morfopoulos, C., and Ciais, P.: A 3D inversion of the global hydrogen cycle: implications for the soil uptake flux., *Journal of Geophysical Research*, 2010.
- Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Müller, J., Granier, C., and Tie, X. X.: MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 1. Model description, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28 265–28 290, 1998.
- Carouge, C., Bousquet, P., Peylin, P., Rayner, P. J., and Ciais, P.: What can we learn from European continuous atmospheric CO<sub>2</sub> measurements to quantify regional fluxes - Part 1: Potential of the 2001 network, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3107–3117, 2010.
- Chevallier, F., Fisher, M., Peylin, P., Serrar, S., Bousquet, P., Bréon, F., Chédin, A., and Ciais, P.: Inferring CO<sub>2</sub> sources and sinks from satellite observations: Method and application to TOVS data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005.
- Conrad, R. and Seiler, W.: Decomposition of Atmospheric Hydrogen By Soil Microorganisms and Soil Enzymes., *Soil Biology and Biochemistry*, 13, 43–49, 1981.
- Conrad, R. and Seiler, W.: Influence of temperature, moisture, and organic carbon on the flux of H<sub>2</sub> and CO between soil and atmosphere: Field studies in subtropical regions, *Journal of Geophysical Research*, 90, 5699–5709, 1985.
- Ehhalt, F. R. D. H.: The tropospheric cycle of H<sub>2</sub>: A critical review, *Tellus B*, 61, 500–535, 2009.
- Engel, A.: EUROHYDROS, A European Network for Atmospheric Hydrogen observations and studies., in: EUROHYDROS Final Report, [http://cordis.europa.eu/fetch?CALLER=FP6\\_PROJ&ACTION=D&DOC=1&CAT=PROJ&QUERY=012bab525b95:d528:5b2afd2e&RCN=80080](http://cordis.europa.eu/fetch?CALLER=FP6_PROJ&ACTION=D&DOC=1&CAT=PROJ&QUERY=012bab525b95:d528:5b2afd2e&RCN=80080), 2009.
- Erickson, D. J. and Taylor, J. A.: 3-D tropospheric CO modeling - The possible influence of the ocean, *Geophysical Research Letters*, 19, 1955–1958, 1992.
- Gerst, S. and Quay, P.: The deuterium content of atmospheric molecular hydrogen: Method and initial measurements, *Journal of Geophysical Research*, 105, 26 433–26 446, 2000.
- Gerst, S. and Quay, P.: Deuterium component of the global molecular hydrogen cycle, *Journal of Geophysical Research*, 106, 5021–5029, 2001.
- Granier, C., Hao, W. M., Brasseur, G., and Müller, J.-F.: Land use practices and biomass burning: Impact on the chemical composition of the atmosphere, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by J. S. Levine, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996.
- Grant, A., Witham, C., Simmonds, P., Manning, A., and O'Doherty, S.: A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at Mace Head, Ireland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 1203–1214, 2010b.
- Hammer, S. and Levin, I.: Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in Heidelberg, southwest Germany, *Tellus B*, 61B, 556–565, 2009.
- Hammer, S., Vogel, F., Kaul, M., and Levin, I.: The H<sub>2</sub>/CO ratio of emissions from combustion sources: comparison of top-down with bottom-up measurements in southwest Germany, *Tellus B*, 61B, 547–555, 2009.
- Hao, W. M., Ward, D. E., Olbu, G., and Baker, S. P.: Emissions of CO<sub>2</sub>, CO, and hydrocarbons from fires in diverse African savanna ecosystems, *Journal of Geophysical Research*, 101, 23 577–23 584, 1996.
- Hauglustaine, D. A. and Ehhalt, D. H.: A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4330, 2002.
- Hauglustaine, D. A., Hourdin, F., Jourdain, L., Filiberti, M. A., Walters, S., Lamarque, J. F., and Holland, E. A.: Interactive chemistry in the Laboratoire de Meteorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004.
- Hough, A. M.: Development of a Two-Dimensional Global Tropospheric Model: Model Chemistry, *Journal of Geophysical Research*, 96, 7325–7362, 1991.
- Hourdin, F. and Armengaud, A.: The Use of Finite-Volume Methods for Atmospheric Advection of Trace Species. Part I: Test of Various Formulations in a General Circulation Model, *Monthly Weather Review*, 127, 822–837, 1999.
- Hourdin, F. and Talagrand, O.: Eulerian backtracking of atmospheric tracers. I: Adjoint derivation and parametrization of subgrid-scale transport, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 132, 567–583, 2006.
- Jordan, A.: The EUROHYDROS calibration scale for hydrogen, 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques, 2007.
- Jordan, A. and Steinberg, B.: Calibration of Atmospheric Hydrogen



- Measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010.
- Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A.: Global increase of atmospheric molecular hydrogen, *Nature*, 347, 743–745, 1990.
- Krol, M. C., Lelieveld, J., Oram, D. E., Sturrock, G. A., Penkett, S. A., Brenninkmeijer, C. A. M., Gros, V., Williams, J., and Scheeren, H. A.: Continuing emissions of methyl chloroform from Europe, *Nature*, 421, 131–135, 2003.
- Lallo, M., Aalto, T., Laurila, T., and Hatakka, J.: Seasonal variations in hydrogen deposition to boreal forest soil in southern Finland, *Geophysical Research Letters*, 35, L04402, 2008.
- Lallo, M., Aalto, T., Hatakka, J., and Laurila, T.: Hydrogen soil deposition at an urban site in Finland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 8559–8571, 2009.
- Lamarque, J.-F., Granier, C., Bond, T., Eyring, V., Heil, A., Kainuma, M., Lee, D., Lioussé, C., Mieville, A., Riahi, K., Schultz, M., Smith, S., Stehfest, E., Stevenson, D., Thomson, A., Aardenne, J. V., and Vuuren, D. V.: Gridded emissions in support of IPCC AR5, *IPCC*, 34, 2008.
- Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Pak, B. C., Steele, L. P., Lloyd, J., Trudinger, C. M., and Allison, C. E.: Interannual growth rate variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and its delta 13 C, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 21–1, 2002.
- Müller, J.: Geographical Distribution and Seasonal Variation of Surface Emissions and Deposition Velocities of Atmospheric Trace Gases, *Journal of Geophysical Research*, 97, 3787–3804, 1992.
- Novelli, P. C., Lang, P. M., Masarie, K. A., Hurst, D. F., Myers, R., and Elkins, J. W.: Molecular hydrogen in the troposphere- Global distribution and budget, *Journal of Geophysical Research*, 104, 30 427–30 444, 1999.
- Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., van der Maas, C. W. M., Berdowski, J. J. M., Veldt, C., Bloos, J. P. J., Visschedijk, A. J. H., Zandveld, P. Y. J., and Haverlag, J. L.: Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1 degree x 1 degree grid, *Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM*, 1996.
- Pison, I., Bousquet, P., Chevallier, F., Szopa, S., and Hauglustaine, D.: Multi-species inversion of CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> emissions from surface measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5281–5297, 2009.
- Price, H., Jaegle, L., Rice, A., Quay, P., Novelli, P. C., and Gammon, R.: Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content: Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations, *Journal of Geophysical Research*, 112, 22 108, 2007.
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., Cunnold, D. M., Alyea, F. N., O'Doherty, S., Salameh, P., Miller, B. R., Huang, J., Wang, R. H. J., Hartley, D. E., Harth, C., Steele, L. P., Sturrock, G., Midgley, P. M., and McCulloch, A.: A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE, *Journal of Geophysical Research*, 105, 751–792, 2000.
- Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., McCulloch, A., Harth, C., Reimann, S., and Salameh, P.: Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century, *Geophysical Research Letters*, 32, 2005.
- Rahn, T., Eiler, J. M., Boering, K. A., Wennberg, P. O., McCarthy, M. C., Tyler, S., Schauffler, S., Donnelly, S., and Atlas, E.: Extreme deuterium enrichment in stratospheric hydrogen and the global atmospheric budget of H<sub>2</sub>, *Nature*, 424, 918–921, 2003.
- Rhee, T. S., Brenninkmeijer, C. A. M., and Röckmann, T.: The overwhelming role of soils in the global atmospheric hydrogen cycle, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1611–1625, 2006.
- Röckmann, T., Rhee, T. S., and Engel, A.: Heavy hydrogen in the stratosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2015–2023, 2003.
- Sadourny, R. and Laval, K.: January and July performance of the LMD general circulation model, *New Perspectives in Climate Modelling*, 16, 1984.
- Sanderson, M. G., Collins, W. J., Derwent, R. G., and Johnson, C. E.: Simulation of Global Hydrogen Levels Using a Lagrangian Three-Dimensional Model, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 15–28, 2003.
- Schillert, A.: Parameters influencing the seasonality of H<sub>2</sub> uptake in soils., *State Examination Thesis*, 2010.
- Schmidt, U.: The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 83, 941–946, 1978.
- Schmitt, S., Hanselmann, A., Wollschläger, U., Hammer, S., and Levin, I.: Investigation of parameters controlling the soil sink of atmospheric molecular hydrogen, *Tellus B*, 61, 416–423, 2009.
- Sitch, S., Smith, B., Prentice, I. C., Arneth, A., Bondeau, A., Cramer, W., Kaplan, J. O., Levis, S., Lucht, W., Sykes, M. T., Thonicke, K., and Venevsky, S.: Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model, *Global Change Biology*, 9, 161–185, 2003.
- Svde, O. A., Gauss, M., Smyshlyaev, S. P., and Isaksen, I. S. A.: Evaluation of the chemical transport model Oslo CTM2 with focus on arctic winter ozone depletion, *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 113, 09 304, doi:10.1029/2007JD009240, 2008.
- Thiruchittampalam, B. and Köble, R.: European emissions map, Institute of Energy, Economics and the Rational Use of Energy (IER); University of Stuttgart, <http://carbEurope.ier.uni-stuttgart.de/>, 2004.
- van der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Collatz, G. J., Kasibhatla, P. S., and Arellano, A. F.: Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3423–3441, 2006.
- Xiao, X., Prinn, R., Simmonds, P., Steele, L., Novelli, P., Huang, J., Langenfelds, R., O'Doherty, S., Krummel, P., and Fraser, P.: Optimal estimation of the soil uptake rate of molecular hydrogen from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment and other measurements, *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007.
- Yonemura, S., Kawashima, S., and Tsuruta, H.: Continuous measurements of CO and H<sub>2</sub> deposition velocities onto an andisol: uptake control by soil moisture, *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, 51, 688, 1999.
- Yonemura, S., Kawashima, S., and Tsuruta, H.: Carbon monoxide, hydrogen, and methane uptake by soils in a temperate arable field and a forest, *Journal of Geophysical Research*, 105, 14 347–14 362, 2000a.
- Yonemura, S., Yokozawa, M., Kawashima, S., and Tsuruta, H.: Model Analysis of the Influence of Gas Diffusivity in Soil on CO and H<sub>2</sub> Uptake, *Tellus B*, 52, 919–933, 2000b.
- Yver, C., Schmidt, M., Bousquet, P., Zaborowski, W., and Ramonet, M.: Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near Paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 114, D18 304, 2009.

## 5 Nouveaux développements ajoutés au système d'inversion

Dans ce chapitre, nous présentons une première simulation directe effectuée en ajoutant les mesures isotopiques à notre système. Les mesures du deutérium effectuées pour six sites du réseau EUROHYDROS sont présentées ainsi que le procédé d'implémentation dans le système et les résultats de la simulation.

En utilisant seulement les mesures de concentration, nous n'avons pas assez d'information pour séparer correctement les contributions des différents flux de  $H_2$ . Nous avons donc ajouté les isotopes de l'hydrogène dans le modèle afin de mieux contraindre le problème. Comme nous l'avons vu dans la premier chapitre, les signatures isotopiques des différentes sources sont suffisamment différentes pour être clairement attribuées à l'exception peut-être de celle des feux de biomasse et des émissions fossiles qui sont toutes deux assez proches.

### 5.1 Séries temporelles du deutérium

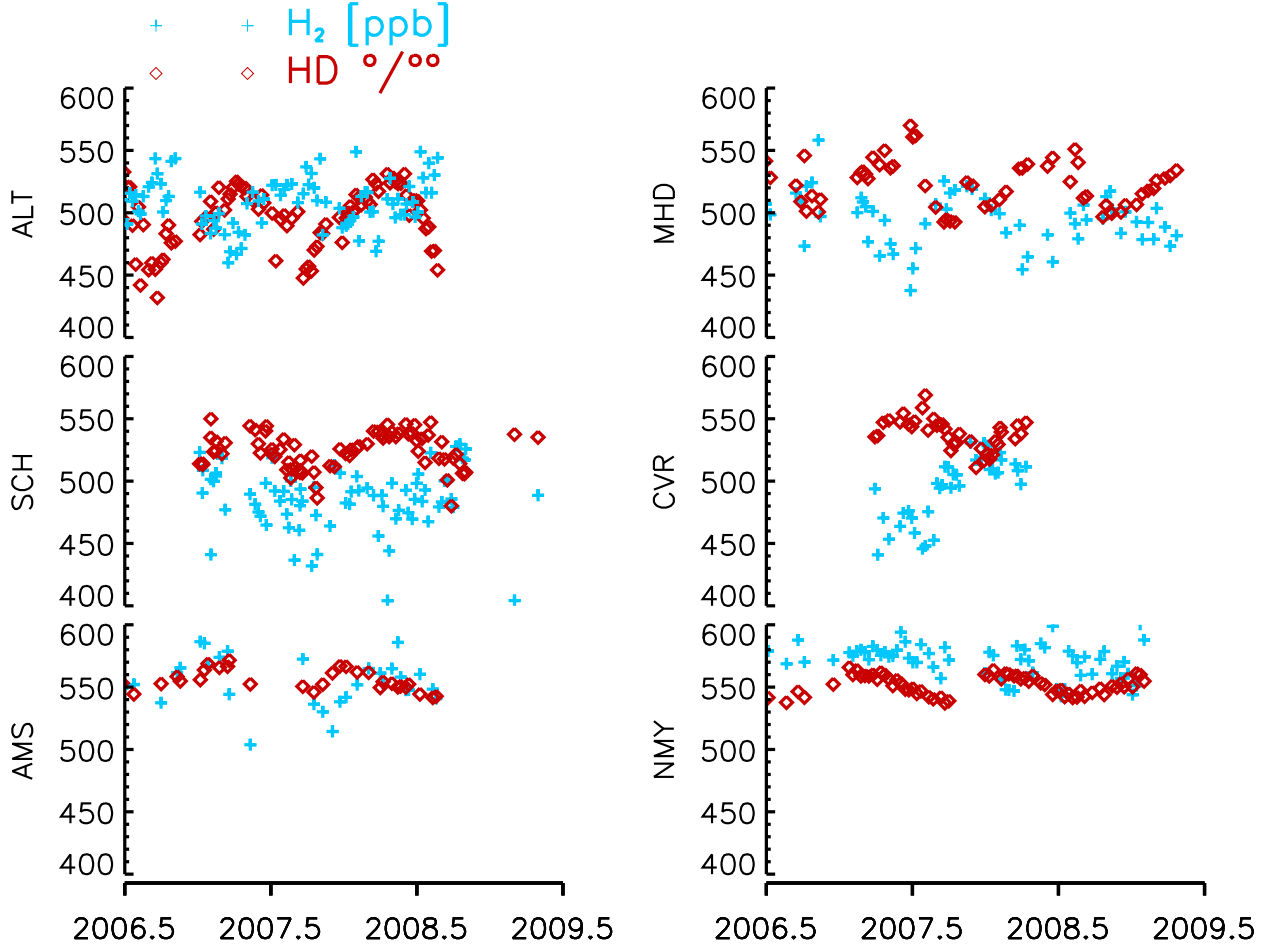
Les séries temporelles pour la concentration en  $H_2$  et pour sa composition isotopique ( $\delta D-H_2$ ) présentées ci-après sont celles mesurées pour les six sites du projet EUROHYDROS impliqués dans la mesure du deutérium. Ces séries ont été analysées en détail par Battenburg et collab. [2010].

Dans la troposphère,  $\delta D-H_2$  vaut en moyenne 130 ‰ [Gerst et Quay, 2001; Ehhl et Rohrer, 2009]. Cette moyenne varie avec la latitude, avec des valeurs plus élevées dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord. Dans l'hémisphère nord, il a été en général noté que  $\delta D-H_2$  présente un cycle saisonnier en opposition à celui de la concentration de  $H_2$  [Rhee et collab., 2006a; Battenburg et collab., 2010] avec un maximum en automne et un minimum au printemps. Dans nos séries de mesure, cette opposition est visible pour Alert (Canada) et Mace Head (Irlande) mais pas pour Schauinsland (Allemagne). Cette différence a été expliquée par Battenburg et collab. [2010] par la situation respective des stations. En effet, Alert et Mace Head sont des sites côtiers relativement éloignés des sources anthropiques au contraire de Schauinsland qui se situe dans les terres et pourrait donc être plus sensible aux émissions anthropiques. Le site du Cap Vert, situé dans les tropiques nord, présente la même allure que Mace Head et Alert. Dans l'hémisphère sud, l'amplitude du cycle saisonnier de  $[H_2]$  est beaucoup plus faible que dans l'hémisphère nord du fait de l'influence moins importante du dépôt. Pour  $\delta D-H_2$ , on ne voit pas de cycle saisonnier bien défini.

Ces mesures de  $\delta D-H_2$  ont été ajoutées aux observations de  $[H_2]$  en entrée du modèle.

### 5.2 Implémentation

Bien que les signatures isotopiques soient entachées d'incertitudes, nous avons choisi de ne pas chercher à les optimiser pour éviter un problème trop sous-contraint qui n'apporterait pas assez d'information. Pour chaque source de  $H_2$  précédemment séparée (production photochimique, feux de biomasse, émissions anthropiques et fixation de l'azote), nous avons calculé un flux isotopique moyen. Le flux isotopique est défini comme le produit du flux de matière par la discrimination  $\Delta$ .  $\Delta$  est le quotient de la signature isotopique du



**FIG. 3.2:** *Séries temporelles pour Alert (Alaska), Mace Head (Irlande), Schauinsland (Allemagne), Cap Vert, Ile d'Amsterdam et Neumayer (Antarctique). En bleu, les concentrations de  $H_2$ , en rouge,  $\delta D-H_2$*

terme qui nous intéresse sur la concentration moyenne dans la troposphère. Les différentes signatures isotopiques ainsi que les fractionnements isotopiques et la valeur moyenne isotopique de la troposphère sont rappelés dans le Tableau 3.3. Pour chaque source, le flux isotopique moyen s'obtient en additionnant les incréments dus aux flux isotopiques venant des différents processus de formation et de disparition de  $H_2$ . Par exemple, si on considère une masse d'air émise uniquement par émission anthropique, elle a au départ une signature isotopique de  $-270\text{‰}$ . Le  $H_2$  de cette masse d'air va être en partie consommé par le radical OH (L) et la réaction de dépôt (D), il y aura donc un fractionnement isotopique et la signature isotopique globale va être modifiée. Il en est de même pour chacune des sources. Ainsi, on peut écrire pour les émissions (E, émissions anthropiques, feux de biomasse et le reste) :

$$F_E = \Delta_E * E \quad (3.22)$$

$$F_D = -\Delta_E * \alpha_D * D \quad (3.23)$$

$$F_L = -\Delta_E * \alpha_L * L \quad (3.24)$$

$$F_E^{total} = F_E + F_D + F_L (+F_P = 0) \quad (3.25)$$

Pour la production photochimique (P) :

$$F_P = \Delta_P * P \quad (3.26)$$



**TAB. 3.3:** *Signature isotopique et coefficient de fractionnement des différents termes du bilan de H<sub>2</sub>*

Sources	$\delta \text{ D } \text{‰}$
Production	160
Feux de biomasse	-290
Émissions anthropiques	-270
Océan, végétation	-660
Total (valeur moyenne de la troposphère)	130
Puits	$\alpha$
Dépôt	0.94
réaction avec OH	0.58

$$F_D = -\Delta_P * \alpha_D * D \quad (3.27)$$

$$F_L = -\Delta_P * \alpha_L * L \quad (3.28)$$

$$F_P^{total} = F_P + F_D + F_L (+F_E = 0) \quad (3.29)$$

avec  $F_D$ , le flux isotopique déposé au sol,  $F_E$ , les émissions isotopiques de surface,  $F_L$ , le flux isotopique consommé dans la réaction avec OH et  $F_P$ , le flux isotopique produit par photochimie.  $\Delta_E$  et  $\Delta_P$  correspondent à la discrimination pour chacun des termes et  $\alpha_D$  et  $\alpha_L$  sont les fractionnements isotopiques lors des réactions qui consomment H<sub>2</sub>. Ces quatre termes ( $F_D$ ,  $F_E$ ,  $F_L$  et  $F_P$ ) sont ensuite additionnés au flux isotopique global ( $(E + P) * \Delta_G$ , avec  $\Delta_G$  la valeur isotopique moyenne dans l'atmosphère) pour donner un flux isotopique moyen.

### 5.3 Modélisation directe

Le scénario S6 a d'abord été testé dans le sens direct avec les mêmes caractéristiques que S5 (flux actualisés, carte de dépôt EUROHYDROS et sources et puits séparés) mais avec l'ajout des mesures isotopiques entre juillet 2006 et juillet 2009. Les concentrations et  $\delta\text{D-H}_2$  obtenus pour les 6 stations présentées auparavant sont tracés sur la Figure 3.3. La modélisation directe reproduit assez bien les valeurs moyennes et les cycles saisonniers observés à chaque site pour [H<sub>2</sub>]. En particulier, la temporalité est très proche de celle des observations. En terme d'amplitude, par contre, le cycle saisonnier est trop prononcé dans l'hémisphère nord et pas assez dans l'hémisphère sud. Pour  $\delta\text{D-H}_2$ , la valeur moyenne est plutôt correcte mais les cycles saisonniers présentent un décalage de 6 mois environ avec les observations dans l'hémisphère nord. Ils restent en fait en phase avec les cycles saisonniers des concentrations de H<sub>2</sub> alors que les observations de [H<sub>2</sub>] et de  $\delta\text{D-H}_2$  sont en opposition de phase. Dans l'hémisphère sud, comme le cycle saisonnier n'est presque pas marqué ni pour les concentrations ni pour les teneurs isotopiques, on obtient un meilleur accord.

Le désaccord entre les observations et les mesures en terme de temporalité peut venir de deux causes : soit la répartition des sources et puits par le modèle direct n'est pas correcte, soit les signatures isotopiques sont erronées, soit, bien sûr, il s'agit d'un mélange des deux. En effet, les concentrations peuvent être reproduites par plusieurs répartitions de source et puits différentes et celle choisie a priori n'est pas forcément la plus proche de la réalité. Quant aux signatures isotopiques, les termes concernant les émissions fossiles, les feux de biomasse et la production photochimique sont encore assez incertains dans la

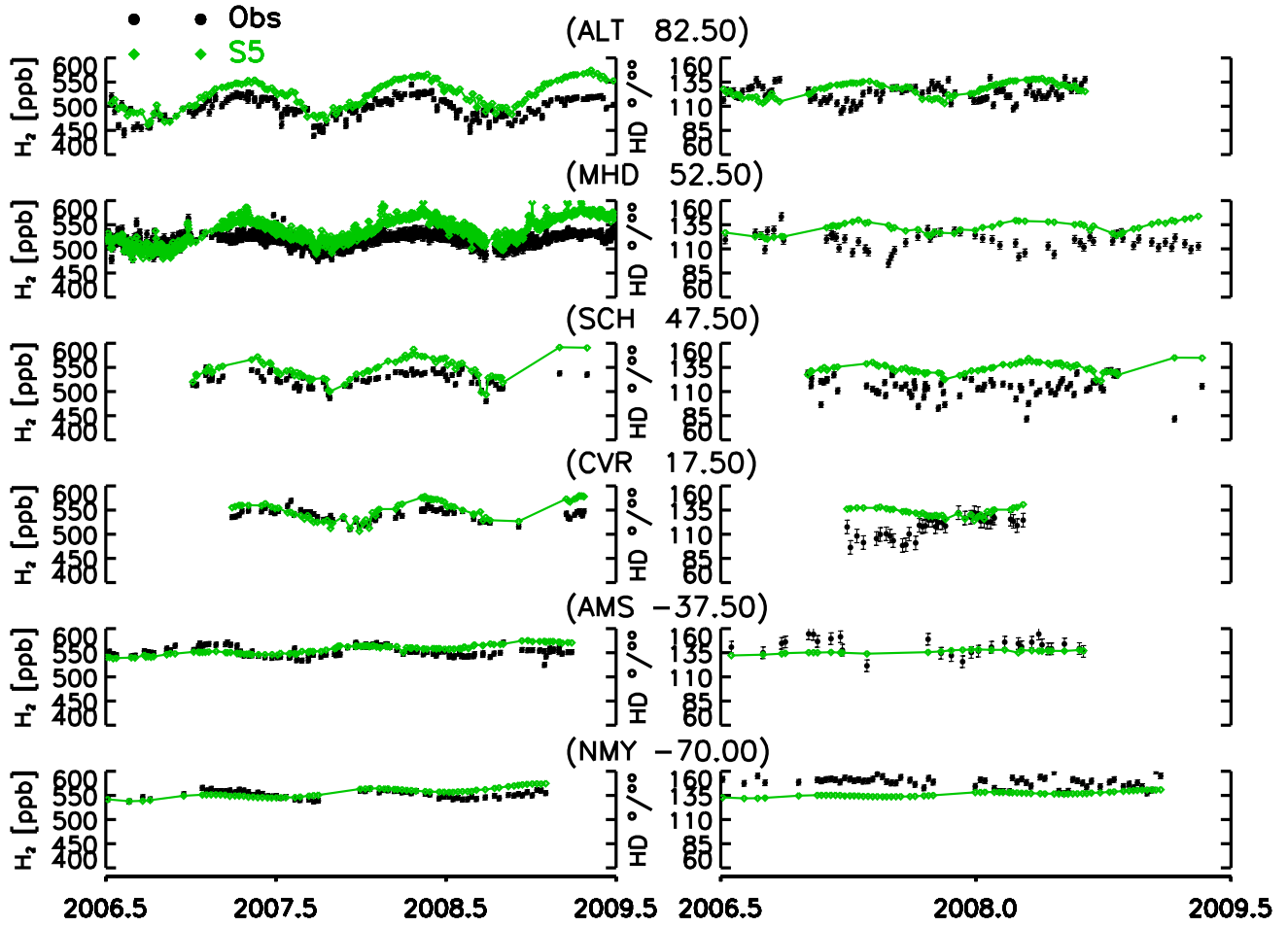


FIG. 3.3:  $[H_2]$  (à gauche) et  $\delta D-H_2$  (à droite) en fonction du temps. En noir, les observations. En vert, les valeurs simulées par le modèle direct.

mesure où il y a assez peu d'études et quelques résultats très différents [Ehhalt et Rohrer, 2009].

L'inversion en utilisant plusieurs jeux de signatures isotopiques devrait pouvoir permettre d'optimiser les flux de  $H_2$  en résolvant la différence de temporalité. Je n'ai cependant pas eu le temps de terminer l'implémentation de l'inversion avec les isotopes avant la fin de ma thèse et ne peux donc pas encore donner de conclusions sur l'apport de cet ajout.



# Conclusion générale

L'objectif de ma thèse était de mieux comprendre le cycle de  $H_2$  en diminuant les incertitudes associées à ses sources et puits. Pour cela, j'ai utilisé les données des réseaux de mesure RAMCES et EUROHYDROS, ainsi que le système d'inversion PYVAR-LMDz-SACS. Dans un premier temps, j'ai installé le système de mesure par chromatographie en phase gazeuse de  $H_2$  et CO, en juin 2006, pendant mon stage de master, à Gif-sur-Yvette, dans la banlieue parisienne et en octobre 2008 à l'observatoire de Trainou en forêt d'Orléans. J'ai également participé à l'installation des analyseurs de  $^{222}Rn$  à Trainou, avec des prises d'air situées à 180 m (depuis mai 2009) et à 50 m d'altitude (depuis avril 2010). J'ai étudié ensuite les flux de  $H_2$  à l'échelle locale et régionale à partir des mesures continues des concentrations de  $H_2$ , CO et  $^{222}Rn$  des stations de Gif-sur-Yvette et Trainou. Je me suis concentrée pour ces stations sur les émissions anthropiques et le dépôt de  $H_2$ . L'ensemble des mesures des réseaux RAMCES et EUROHYDROS disponibles de mi-2006 à mi-2009 a été ensuite assimilé et inversé dans le système PYVAR-LMDz-SACS afin d'optimiser les flux de  $H_2$  de l'échelle régionale à globale.

## Développements instrumentaux

Pendant mon stage de master et pendant ma thèse, j'ai installé un chromatographe en phase gazeuse à Gif-sur-Yvette et un second à Trainou pour mesurer la concentration de  $H_2$  et CO. Les concentrations de ces deux gaz sont mesurées conjointement avec celles de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  et  $SF_6$  grâce à un système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse doté de trois détecteurs dont un détecteur de gaz réduit par absorption UV pour  $H_2$  et CO. Le système installé à Gif-sur-Yvette et à Trainou permet d'analyser l'air ambiant ainsi que l'air contenu dans des bouteilles de gaz utilisées à des fins de calibration. À Gif-sur-Yvette, le système permet aussi d'analyser les flacons prélevés dans les sites du réseau RAMCES.

La qualité et la fiabilité des données sont validées par les procédures que j'ai contribué à mettre en place dans le cadre du contrôle qualité (étalonnage, étude de non-linéarité, exercices de comparaison, test de stockage). Enfin, pour les flacons, selon le type utilisé, j'ai proposé une correction en fonction du temps de stockage. La mesure de  $[^{222}Rn]$  en parallèle de celles de  $[H_2]$  et  $[CO]$  permet d'estimer les flux de  $H_2$ , notamment celui dû au dépôt. La concentration du  $^{222}Rn$  est mesurée avec des instruments utilisant deux méthodes différentes dans le réseau RAMCES : la méthode du dépôt actif et la méthode du double filtre. À Gif-sur-Yvette, il est mesuré par la première méthode depuis 2002. J'ai quantifié le déséquilibre radioactif inhérent à la méthode en comparant l'appareil de Gif-sur-Yvette à celui utilisant la méthode à double filtre pendant 18 mois. J'ai participé à l'installation de ce second appareil en mai 2009 à Trainou pour mesurer la concentration du radon-222 à 180 m. Enfin, en avril 2010, j'ai rajouté à 50 m à Trainou, un appareil prêté par l'Université d'Heidelberg, utilisant la méthode du dépôt actif.

L'optimisation de ces instruments ainsi que des méthodes de contrôle permettent d'ob-

tenir des données reproductibles ( $<1\%$ ) et comparables aux mesures d'autres laboratoires (différence  $<2$  ppb pour  $[\text{CO}]$  et  $[\text{H}_2]$  lors de comparaisons avec le Max-Planck Institut für Biogeochemie, l'université de Bristol ou avec la NOAA). À Gif-sur-Yvette, il y a maintenant quatre années de données disponibles, à Trainou, presque deux années et pour les stations où les prélèvements sont fait avec des flacons, la durée des séries temporelles varie entre quatre ans (pour l'Ile d'Amsterdam) et quelques mois (pour Port Blair, Inde, installée fin 2009).

### Étude des flux à l'échelle locale et régionale

Dans cette étude, je me suis intéressée en particulier au dépôt de  $\text{H}_2$  ainsi qu'aux émissions anthropiques dues au transport qui sont deux termes qui contribuent de façon importante au bilan de  $\text{H}_2$  mais sont encore estimés avec une grande incertitude. Pour cela, j'ai analysé les données quasi-continues des stations de Gif-sur-Yvette de juin 2006 à juin 2010 et de la haute tour de Trainou d'octobre 2008 à juin 2010. Comme attendu, le site périurbain de Gif-sur-Yvette enregistre plus souvent que le site de Trainou des concentrations élevées (jusqu'à 1000 et 1400 ppb pour  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  respectivement à Gif-sur-Yvette contre 700 et 600 ppb à Trainou).  $^{222}\text{Rn}$  varie de façon similaire pour les deux sites entre 0 et  $30 \text{ Bq m}^{-3}$ . Pour les deux sites, les concentrations de fond de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  sont similaires et suivent un cycle saisonnier d'amplitude 30 ppb pour  $[\text{H}_2]$  et 40 ppb pour  $[\text{CO}]$  avec une valeur moyenne de 530 et 130 ppb respectivement.  $^{222}\text{Rn}$  ne présente pas de variations saisonnières significatives.

Pour étudier le dépôt de  $\text{H}_2$  à l'échelle locale et régionale, j'ai utilisé la méthode Radon à Gif-sur-Yvette et à Trainou pour les deux niveaux instrumentés avec un analyseur radon (cf. Chapitre 2). Dans cette méthode, la corrélation entre  $^{222}\text{Rn}$  et  $[\text{H}_2]$  est considérée proportionnelle à la corrélation entre les flux des deux gaz et permet donc d'estimer le flux de  $\text{H}_2$  connaissant celui de  $^{222}\text{Rn}$ . La méthode Radon a été appliquée aux observations nocturnes de  $[\text{H}_2]$  (23:00 - 04:00) afin de privilégier les événements où le dépôt domine les autres termes. En effet, pendant la nuit, la production photochimique ainsi que la réaction avec  $\text{OH}$  sont absentes et les émissions anthropiques sont moindres. À Gif-sur-Yvette et à Trainou, les émissions anthropiques durant cette période représentent moins de 5% du dépôt de  $\text{H}_2$  et sont donc négligées. À Gif-sur-Yvette, j'ai calculé une vitesse de dépôt moyenne de  $2.6 \pm 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  avec une amplitude saisonnière de 40% (maximum en automne, minimum au printemps). La zone d'influence de la station de Gif-sur-Yvette pour le dépôt nocturne a un rayon estimé d'environ 60 km. À Trainou, à 180 m, j'ai utilisé la méthode Radon ainsi qu'un modèle simple à une boîte pour estimer le dépôt de  $\text{H}_2$ . La vitesse de dépôt moyenne est remarquablement semblable à celle de Gif-sur-Yvette pour les deux méthodes ( $2.8 \pm 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ). Le cycle saisonnier est également similaire à celui de Gif-sur-Yvette en terme de temporalité mais son amplitude est environ deux fois plus petite. Enfin, à Trainou, la vitesse de dépôt calculée à 50 m pour les mois de mai et juin 2010 vaut  $4.1 \pm 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$  et correspond aux valeurs estivales de Gif-sur-Yvette et Trainou à 180 m. Le rayon de la zone d'influence est estimé en moyenne à 90 km à 180 m de haut.

Pour les émissions anthropiques, j'ai estimé le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  lors d'événements où  $[\text{H}_2]$  et  $[\text{CO}]$  étaient fortement corrélées. À Gif-sur-Yvette, ces fortes corrélations sont visibles pendant les heures de pointes, dues à l'influence du trafic. Le ratio calculé est donc bien représentatif des émissions anthropiques dues au transport. J'ai trouvé un ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  dû au transport de  $0.51 \pm 0.16$  (ppb/ppb). À Trainou, je n'ai pas observé de corrélations des concentrations de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  avec le trafic. Par contre, en hiver, les deux espèces peuvent être corrélées pendant un à plusieurs jours. Le ratio molaire calculé est de  $0.26 \pm 0.06$ ,

inférieur à celui mesuré à Gif, ce qui met en évidence l'absence de prédominance d'une source particulière à Trainou.

J'ai utilisé les résultats de l'analyse des données de ces stations pour l'étude régionale à globale. En effet, le coefficient  $H_2/CO$  calculé à Gif-sur-Yvette a permis de recalculer la carte des émissions anthropiques utilisée comme a priori à partir des émissions de CO (auparavant, le coefficient de 0.6 était utilisé). La vitesse de dépôt à Gif-sur-Yvette, intégrée avec les mesures de vitesse de dépôt réalisées au sein du projet EUROHYDROS a fourni une nouvelle carte de dépôt de  $H_2$  utilisé comme a priori dans la modélisation inverse.

### Étude des flux de l'échelle régionale à globale

Pour l'étude de l'échelle régionale à globale, la modélisation est l'outil idéal. Pour mon travail de thèse, j'ai choisi la modélisation inverse. C'est un outil qui permet, en combinant de façon optimale un modèle et des observations, d'optimiser les flux à l'origine des observations. J'ai utilisé le modèle de chimie-transport LMDz-SACS intégré au système variationnel PYVAR avec des mesures de concentration de  $H_2$  pour estimer les flux provenant de ses sources et puits.

Dans un premier temps, j'ai modifié PYVAR et SACS pour inverser séparément le dépôt des sources de  $H_2$ . Ensuite, j'ai séparé les sources en quatre termes : la production photochimique, les émissions fossiles, les émissions dues aux feux de biomasse et à la fixation de l'azote. Enfin, j'ai créé six scénarios en combinant trois versions d'inversion et trois cartes de vitesse de dépôt différentes. Un septième scénario utilisant les mesures isotopiques de  $H_2$  a été testé en modélisation directe. Ces inversions de  $H_2$  sont les premières à utiliser des données atmosphériques récentes (2006-2009) et continues pour une partie des sites de mesures ainsi qu'une résolution à l'échelle du point de grille et non par bande de latitude ou par grandes régions.

Tous les scénarios renvoient des valeurs concordantes en termes de sources et de puits, ce qui reflète la robustesse des résultats. Par contre, pour les régions, les résultats présentent plus de différences. Cependant, les tendances sont les mêmes. Ainsi, l'hémisphère nord (au-dessus de  $30^\circ$  N) est toujours un puits net de  $H_2$  tandis que les tropiques sont une source nette de  $H_2$ . Le meilleur scénario est celui qui combine les émissions mises à jour et une carte de vitesse de dépôt de  $H_2$  élaborée à partir de mesures de ce dépôt. Avec ce scénario, le puits global de  $H_2$  est estimé à  $-56.6 \text{ Tg an}^{-1}$ . Il se situe à 95% au-dessus de  $30^\circ$  Sud dont 38% au-dessus de  $30^\circ$  N et 57% dans les tropiques. Enfin, j'ai comparé les émissions anthropiques de  $H_2$  optimisées à celles calculées avec l'inventaire des émissions de CO [Thiruchittampalam et Köble, 2004] et le ratio  $H_2/CO$  estimé dans cette thèse pour les émissions dues au transport automobile. Les deux séries de valeurs sont concordantes et soulignent l'importance des émissions anthropiques en Europe (50 à 100% des émissions totales selon le pays).

### Perspectives

Des perspectives intéressantes se profilent pour les trois aspects de mon travail de thèse. D'abord, dans la partie instrumentale, il me semble important de chercher à obtenir la meilleure qualité possible pour les données. Cela pourrait passer par l'utilisation au laboratoire central d'un chromatographe couplé à un détecteur à décharge pulsée (PDD) au lieu du système actuel qui couple un chromatographe avec un détecteur de gaz réduit fortement non-linéaire. Le PDD est en effet moins non-linéaire que le RGA (si on applique une fonction de correction quadratique, les résidus sont inférieurs à 1 ppb pour le PDD alors qu'ils sont supérieurs à 10 ppb pour le RGA, A. Jordan, communication personnelle).

Par ailleurs, entretenir et développer les réseaux de mesure permet non seulement d'étudier les concentrations de  $H_2$ , leur répartition et leur tendance au cours du temps dans l'atmosphère mais aussi, grâce à la modélisation inverse, de remonter aux flux de  $H_2$  et aux variations de ces flux. Actuellement, le réseau RAMCES ne fait pas de mesure de  $H_2$  en continu dans les tropiques. Cependant, la station de Lamto en Côte d'Ivoire est instrumentée pour  $CO_2$  et  $CH_4$  depuis 2008 et échantillonne régulièrement des masses d'air influencées par des feux de biomasse. Il serait très intéressant de pouvoir mesurer  $H_2$  et  $CO$ , notamment afin d'étudier les émissions dues aux feux de biomasse. Un analyseur en continu, qui nécessite assez peu de maintenance, permettrait de "voir" tous les événements de pollution dus aux feux de biomasse. Un site situé dans les tropiques sud apporterait également des informations supplémentaires notamment dans le cadre de l'assimilation de données.

Du point de vue modélisation, plusieurs voies sont à suivre. Tout d'abord, réaliser l'inversion des concentrations de  $H_2$  et des mesures isotopiques afin de mieux contraindre l'inversion des sources séparées. En effet, les signatures isotopiques des différents termes du bilan de  $H_2$  sont suffisamment différentes pour apporter une contrainte supplémentaire au modèle. Ainsi, les émissions dues à la fixation de l'azote ont une signature de  $-660 \pm 30\text{‰}$  alors que la production photochimique possède une signature de  $+160 \pm 60\text{‰}$ . Les émissions anthropiques et les émissions dues aux feux de biomasse sont un peu moins bien différenciées avec des signatures isotopiques de  $-270 \pm 70$  et  $-290 \pm 60\text{‰}$  respectivement. Enfin, le coefficient de fractionnement pour les puits est de  $0.58 \pm 0.04$  pour le dépôt et de  $0.94 \pm 0.02$  pour la réaction avec  $OH$ . En assimilant les données des six stations du réseaux EUROHYDROS où les isotopes de  $H_2$  sont mesurés et donc en ajoutant des contraintes au modèle, le dépôt et les différentes sources devraient pouvoir être mieux estimés indépendamment les uns des autres.

Ensuite, réaliser une inversion complète de  $H_2$ , c'est-à-dire en optimisant en même temps les flux de  $HCHO$  et de  $CH_4$  dont dépend la production photochimique de  $H_2$ . Le système d'inversion PYVAR-LMDz-SACS a été conçu dans cette optique et peut inverser,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $MCF$  et  $H_2$  simultanément. L'assimilation des données satellitaires a été également implémentée pour  $CO$  et  $CH_4$  et peut donc indirectement améliorer les contraintes sur  $H_2$  à travers ces deux gaz.

On peut également imaginer une inversion utilisant les données de tous les réseaux disponibles (EUROHYDROS, RAMCES, NOAA, CSIRO, AGAGE), une fois les différences d'échelle et de dérive résolues, afin d'avoir une couverture globale la plus complète possible.

Enfin, pour l'Europe, où les réseaux RAMCES et EUROHYDROS sont les plus développés, l'utilisation d'un modèle méso-échelle pourrait apporter des informations plus précises sur le bilan de  $H_2$  dans cette région. Un projet mené par Isabelle Pison est actuellement en cours au LSCE. Il vise à quantifier les flux de  $CO_2$  et de  $CH_4$  à l'échelle européenne en intégrant les mesures de surface et les mesures satellitaires au système d'inversion PYVAR couplé au modèle méso-échelle CHIMERE également développé au LSCE. Bien que ce projet ne s'intéresse pas directement à  $H_2$ , la même méthodologie peut s'appliquer à ce gaz. De plus, comme je l'ai souligné auparavant l'amélioration de l'intégration des données satellitaires de  $CH_4$  et de  $CO$  peut contribuer à améliorer l'estimation des sources de  $H_2$ .

# Références bibliographiques

- Aalto, T., M. Lallo, J. Hatakka et T. Laurila. 2009, «Atmospheric hydrogen variations and traffic emissions at an urban site in finland», *Atmospheric Chemistry & Physics*, vol. 9, p. 7387–7396.
- Andreae, M. O. et P. Merlet. 2001, «Emission of trace gases and aerosols from biomass burning», *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 15, p. 955–966.
- Backus, G. et F. Gilbert. 1967, «Numerical applications of a formalism for geophysical inverse problems», *Journal of Geophysical Research*, vol. 13, p. 247–276.
- Barnes, D. H., S. C. Wofsy, B. P. Fehla, E. W. Gottlieb, J. W. Elkins, G. S. Dutton et P. C. Novelli. 2003, «Hydrogen in the atmosphere : Observations above a forest canopy in a polluted environment», *Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres*, vol. 108.
- Battenburg, A., S. Walter, G. Pieterse, I. Levin, M. Schmidt, A. Jordan, C. Yver et T. Röckmann. 2010, «Time series of atmospheric h<sub>2</sub> deuterium content for six eurohydros stations», *submitted to Journal of Geophysical Research*.
- Biraud, S., P. Ciais, M. Ramonet, P. Simmonds, V. Kazan, P. Monfray, S. O'Doherty, T. G. Spain et S. G. Jennings. 2000, «European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at mace head, ireland», *Journal of Geophysical Research. D. Atmospheres*, vol. 105, p. 1351–1366.
- Bond, S., R. Alvarez, M. Vollmer, M. Steinbacher, M. Weilenmann et S. Reimann. 2010, «Molecular hydrogen (h<sub>2</sub>) emissions from gasoline and diesel vehicles», *Science of The Total Environment*, vol. In Press, Corrected Proof.
- Bousquet, P., D. A. Hauglustaine, P. Peylin, C. Carouge et P. Ciais. 2005, «Two decades of OH variability as inferred by an inversion of atmospheric transport and chemistry of methyl chloroform», *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 5, n° 10, p. 2635–2656.
- Bousquet, P., C. Yver, I. Pison, Y. S. Li, A. Fortems, D. Hauglustaine, S. Szopa, P. Peylin, P. Novelli, R. Langenfelds, P. Steele, M. Ramonet, M. Schmidt, P. G. Simmonds, P. Foster, C. Morfopoulos, et P. Ciais. 2010, «A 3d synthesis inversion of the molecular hydrogen cycle : sources and sinks budget and implications for the soil uptake», *Journal of Geophysical Research*.
- Chevallier, F., M. Fisher, P. Peylin, S. Serrar, P. Bousquet, F. Bréon, A. Chédin et P. Ciais. 2005, «Inferring CO<sub>2</sub> sources and sinks from satellite observations : Method and application to TOVS data», *Journal of Atmospheric Chemistry*.
- Conrad, R. et W. Seiler. 1980, «Contribution of hydrogen production by biological nitrogen fixation to the global hydrogen budget», *Journal of Geophysical Research-Oceans*, vol. 85, n° C10.



- Conrad, R. et W. Seiler. 1981, «Decomposition of atmospheric hydrogen by soil microorganisms and soil enzymes.», *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 13, n° 1, p. 43–49.
- Conrad, R. et W. Seiler. 1985, «Influence of temperature, moisture, and organic carbon on the flux of  $H_2$  and CO between soil and atmosphere : Field studies in subtropical regions», *Journal of Geophysical Research*, vol. 90, p. 5699–5709.
- Constant, P., L. Poissant et R. Villemur. 2008, «Isolation of streptomyces sp. PCB7, the first microorganism demonstrating high-affinity uptake of tropospheric  $H_2$ », *The ISME Journal*, vol. 2, n° 10, p. 1066–1076.
- Cox, R. et R. Derwent. 1981, «Gas-phase chemistry of the minor constituents of the troposphere.», *Royal Society of Chemistry, Gas Kinetics and Energy*, vol. 4, p. 189–234.
- DREIF. 2004, *EGT 2001-2002 : la mobilité des franciliens en quelques chiffres*, Documentation Française.
- Duenas, C., M. Perez, M. C. Fernandez et J. Carretero. 1994, «Disequilibrium of radon and its short-lived daughters near the ground with atmospheric stability», *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, vol. 99, n° D6.
- Ehhalt, D. H. 1999, *Gas phase chemistry of the troposphere, in Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, vol. 6, Springer-Verlag.
- Ehhalt, D. H. et F. Rohrer. 2009, «The tropospheric cycle of  $H_2$  : a critical review», *Tellus B*, vol. 61, n° 3, p. 500–535.
- Ehhalt, D. H., U. Schmidt et L. E. Heidt. 1977, «Vertical profiles of molecular hydrogen in the troposphere and stratosphere», *Journal of Geophysical Research*, vol. 82, p. 5907–5911.
- Engel, A. e. a. 2009, «Eurohydros, a european network for atmospheric hydrogen observations and studies.», dans *EUROHYDROS Final Report*.
- Folberth, G., D. A. Hauglustaine, P. Ciais et J. Lathière. 2005, «On the role of atmospheric chemistry in the global CO<sub>2</sub> budget», *Geophys. Res. Lett.*, vol. 32.
- Gerst, S. et P. Quay. 2001, «Deuterium component of the global molecular hydrogen cycle», *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, p. 5021–5029.
- Grant, A., K. F. Stanley, S. J. Henshaw, D. E. Shallcross et S. O'Doherty. 2010a, «High-frequency urban measurements of molecular hydrogen and carbon monoxide in the united kingdom», *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 10, p. 4715–4724.
- Grant, A., C. S. Witham, P. G. Simmonds, A. J. Manning et S. O'Doherty. 2010b, «A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at mace head, ireland», *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 3, p. 1203–1214.
- Guo, R. et R. Conrad. 2008, «Extraction and characterization of soil hydrogenases oxidizing atmospheric hydrogen», *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 40, n° 5, p. 1149–1154.

- Hammer, S. et I. Levin. 2009, «Seasonal variation of the molecular hydrogen uptake by soils inferred from continuous atmospheric observations in heidelberg, southwest germany», *Tellus B*, vol. 61, n° 3, p. 556–565.
- Hammer, S., F. Vogel, M. Kaul et I. Levin. 2009, «The H<sub>2</sub>/CO ratio of emissions from combustion sources : comparison of top-down with bottom-up measurements in south-west germany», *Tellus B*, vol. 61, n° 3, p. 547–555.
- Hardy, R. W. F., R. C. Burns et G. W. Parshall. 1971, «The biochemistry of n<sub>2</sub> fixation», dans *Bioinorganic Chemistry*, Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington, D. C., ISBN 0-8412-0138-2, p. 219–247.
- Hauglustaine, D. A. et D. H. Ehhalt. 2002, «A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere», *Journal of Geophysical Research*, vol. 107, n° D17, p. 4330.
- Hauglustaine, D. A., F. Hourdin, L. Jourdain, M. A. Filiberti, S. Walters, J. F. Lamarque et E. A. Holland. 2004, «Interactive chemistry in the laboratoire de meteorologie dynamique general circulation model : Description and background tropospheric chemistry evaluation», *J. Geophys. Res.*, vol. 109.
- Hough, A. M. 1991, «Development of a Two-Dimensional global tropospheric model : Model chemistry», *Journal of Geophysical Research*, vol. 96, n° D4, p. 7325–7362.
- Hourdin, F. et A. Armengaud. 1999, «The use of Finite-Volume methods for atmospheric advection of trace species. part i : Test of various formulations in a general circulation model», *Monthly Weather Review*, vol. 127, n° 5, p. 822–837.
- IPCC. 2007, *Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.*, Cambridge, UK and New York, NY, USA, Cambridge University Press.
- Jacobson, M. Z. 2008, «Effects of wind-powered hydrogen fuel cell vehicles on stratospheric ozone and global climate», *Geophysical Research Letters*, vol. 35, n° 19.
- Jordan, A. 2007, «The eurohydros calibration scale for hydrogen», *14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques*.
- Khalil, M. A. K. et R. A. Rasmussen. 1990, «Global increase of atmospheric molecular hydrogen», *Nature*, vol. 347, n° 6295, p. 743–745.
- Krol, M. C., J. Lelieveld, D. E. Oram, G. A. Sturrock, S. A. Penkett, C. A. M. Brenninkmeijer, V. Gros, J. Williams et H. A. Scheeren. 2003, «Continuing emissions of methyl chloroform from europe», *Nature*, vol. 421, p. 131–135.
- Lamarque, J.-F., C. Granier, T. Bond, V. Eyring, A. Heil, M. Kainuma, D. Lee, C. Liou, A. Mieville, K. Riahi, M. Schultz, S. Smith, E. Stehfest, D. Stevenson, A. Thomson, J. V. Aardenne et D. V. Vuuren. 2008, «Gridded emissions in support of ipcc ar5», *IPCC*, vol. 34, n° 29-30.

- Langenfelds, R. L., R. J. Francey, B. C. Pak, L. P. Steele, J. Lloyd, C. M. Trudinger et C. E. Allison. 2002, «Interannual growth rate variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and its delta 13 C, h<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning», *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 16, n° 3, p. 21–1.
- Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt et D. E. Worthy. 1999, «Verification of german methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations», *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, n° D3.
- Levy, H. 1971, «Normal atmosphere : Large radical and formaldehyde concentrations predicted», *Science*, vol. 173, p. 141–143.
- Messenger, C. 2007, *Estimation des flux de gaz à effet de serre à l'échelle régionale à partir de mesures atmosphériques*, Thèse, LSCE.
- Messenger, C., M. Schmidt, M. Ramonet, P. Bousquet, P. Simmonds, A. Manning, V. Kazan, G. Spain, S. G. Jennings et P. Ciais. 2008, «Ten years of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and N<sub>2</sub>O fluxes over western europe inferred from atmospheric measurements at mace head, ireland», *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, vol. 8, p. 1191–1237.
- Novelli, P. C., J. W. Elkins et L. P. Steele. 1991, «The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide», *Journal of Geophysical Research*, vol. 96, n° D7.
- Novelli, P. C., P. M. Lang, K. A. Masarie, D. F. Hurst, R. Myers et J. W. Elkins. 1999, «Molecular hydrogen in the troposphere- global distribution and budget», *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, n° D23, p. 30 427–30 444.
- Olivier, J., A. Bouwman, C. Maas, J. van der, Berdowski, C. Veldt, J. Bloos, A. Visschedijk, P. Zandveld et J. Haverlag. 1996, *Description of EDGAR Version 2.0 : A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1 degree x 1 degree grid*, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM.
- Pak, B. C., R. L. Langenfelds, S. A. Young, R. J. Francey, C. P. Meyer, L. M. Kivlighon, L. N. Cooper, B. L. Dunse, C. E. Allison, L. P. Steele, I. E. Galbally et I. A. Weeks. 2003, «Measurements of biomass burning influences in the troposphere over southeast australia during the SAFARI 2000 dry season campaign», *Journal of Geophysical Research*, vol. 108, n° D13, p. 8480.
- Pison, I., P. Bousquet, F. Chevallier, S. Szopa et D. Hauglustaine. 2008, «Multi-species inversion of CH<sub>4</sub>, CO and h<sub>2</sub> emissions from surface measurements», *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, vol. 8, p. 20 687–20 722.
- Polian, G., G. Lambert, B. Ardouin et A. Jegou. 1986, «Long-range transport of continental radon in subantarctic and antarctic areas», *Tellus, Series B-Chemical and Physical Meteorology*, vol. 38, p. 178–189.
- Price, H., L. Jaegle, A. Rice, P. Quay, P. C. Novelli et R. Gammon. 2007, «Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content : Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations», *J. Geophys. Res*, vol. 112, n° D22, p. 22 108.

- Prinn, R. G., J. Huang, R. F. Weiss, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, S. Reimann et P. Salameh. 2005, «Evidence for variability of atmospheric hydroxyl radicals over the past quarter century», *Geophys. Res. Lett.*, vol. 32, n° 7.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, D. M. Cunnold, F. N. Alyea, S. O'Doherty, P. Salameh, B. R. Miller, J. Huang, R. H. J. Wang, D. E. Hartley, C. Harth, L. P. Steele, G. Sturrock, P. M. Midgley et A. McCulloch. 2000, «A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE», *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, n° D14, p. 751–792.
- Punshon, S. et R. M. Moore. 2008, «Photochemical production of molecular hydrogen in lake water and coastal seawater», *Marine Chemistry*, vol. 108, n° 3-4, p. 215–220.
- Pépin, L., M. Schmidt, M. Ramonet, D. E. J. Worhty et P. Ciais. 2002, «A new gas chromatographic experiment to analyze greenhouse gases in flask samples and in ambient air in the region of saclay.», *Pierre Simon Laplace Notes des Activ. Instrum., Paris*.
- Rahn, T., J. M. Eiler, K. A. Boering, P. O. Wennberg, M. C. McCarthy, S. Tyler, S. Schauffler, S. Donnelly et E. Atlas. 2003, «Extreme deuterium enrichment in stratospheric hydrogen and the global atmospheric budget of h-2», *Nature*, vol. 424, n° 6951, p. 918–921.
- Rahn, T., J. M. Eiler, N. Kitchen, J. E. Fessenden et J. T. Randerson. 2002, «Concentration and deltaD of molecular hydrogen in boreal forests : Ecosystem-scale systematics of atmospheric h2», *Geophysical Research Letters*, vol. 29, p. 35–1.
- Rhee, T. S., C. A. M. Brenninkmeijer, M. Brass et C. Brühl. 2006a, «Isotopic composition of h2 from CH4 oxidation in the stratosphere and the troposphere», *Journal of Geophysical Research*, vol. 111, p. D23303.
- Rhee, T. S., C. A. M. Brenninkmeijer et T. Rockmann. 2006b, «The overwhelming role of soils in the global atmospheric hydrogen cycle», *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, p. 1611–1625.
- Rhee, T. S., J. Mak, T. Rockmann et C. A. M. Brenninkmeijer. 2004, «Continuous-flow isotope analysis of the deuterium/hydrogen ratio in atmospheric hydrogen», *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 18, n° 3.
- Sadourny, R. et K. Laval. 1984, «January and july performance of the LMD general circulation model», *New Perspectives in Climate Modelling*, vol. 16.
- Sanderson, M. G., W. J. Collins, R. G. Derwent et C. E. Johnson. 2003, «Simulation of global hydrogen levels using a lagrangian Three-Dimensional model», *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 46, n° 1, p. 15–28.
- Sawa, Y., H. Matsueda, Y. Tsutsumi, J. B. Jensen, H. Y. Inoue et Y. Makino. 1999, «Tropospheric carbon monoxide and hydrogen measurements over kalimantan in indonesia and northern australia during october, 1997», *Geophysical Research Letters*, vol. 26, p. 1389–1392.
- Schery, S. D., D. H. Gaeddert et M. H. Wilkening. 1984, «Factors affecting exhalation of radon from a gravelly sandy loam», *JGR. Journal of geophysical research. D. Atmospheres*, vol. 89, n° 5, p. 7299–7309.

- Schillert, A. 2010, «Parameters influencing the seasonality of  $\text{H}_2$  uptake in soils.», *State Examination Thesis*.
- Schmidt, M., H. Glatzel-Mattheier, H. Sartorius, D. E. Worthy et I. Levin. 2001, «Western european  $\text{N}_2\text{O}$  emissions- a top-down approach based on atmospheric observations», *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, p. 5507–5516.
- Schmidt, U. 1974, «Molecular hydrogen in the atmosphere», *Tellus*, vol. 26, n° 1-2, p. 78–90.
- Schmidt, U. 1978, «The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere», *Journal of Geophysical Research*, vol. 83, p. 941–946.
- Schmidt, U., G. Kulessa et E. P. Roth. 1980, «The atmospheric  $\text{H}_2$  cycle», dans *Atmospheric Ozone and its Variation and Human Influences*, p. 307.
- Schmidt, U. et W. Seiler. 1970, «A new method for recording molecular hydrogen in atmospheric air», *Journal of Geophysical Research*, vol. 75, n° 9.
- Schmitt, S. et A. Hanselmann. 2009, «Investigation of parameters controlling the soil sink of atmospheric molecular hydrogen», *Tellus B*, vol. 61, n° 2, p. 416–423.
- Schultz, M. G., T. Diehl, G. P. Brasseur et W. Zittel. 2003, *Air Pollution and Climate-Forcing Impacts of a Global Hydrogen Economy*, vol. 302, American Association for the Advancement of Science.
- Seiler, W. et R. Conrad. 1987, *Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , and  $\text{N}_2\text{O}$* , in *textit The Geo- physiology of Amazonia : Vegetation and Climate Interactions*, vol. 13, Wiley, 33–62 p..
- Seiler, W. et H. Zankl. 1975, «Die spurengase  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  über münchen», *Umschau*, vol. 75, p. 735–736.
- Sitch, S., B. Smith, I. C. Prentice, A. Arneth, A. Bondeau, W. Cramer, J. O. Kaplan, S. Levis, W. Lucht, M. T. Sykes, K. Thonicke et S. Venevsky. 2003, «Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model», *Global Change Biology*, vol. 9, n° 2, p. 161–185.
- Smith-Downey, N. V., J. T. Randerson et J. M. Eiler. 2006, «Temperature and moisture dependence of soil  $\text{H}_2$  uptake measured in the laboratory», *Geophysical Research Letters*, vol. 33, p. 14813.
- Steinbacher, M., A. Fischer, M. K. Vollmer, B. Buchmann, S. Reimann et C. Hueglin. 2007, «Perennial observations of molecular hydrogen ( $\text{H}_2$ ) at a suburban site in switzerland», *Atmospheric Environment*, vol. 41, n° 10, p. 2111–2124.
- Tarantola, A. 1987, *Inverse problem theory*, Elsevier, Amsterdam, Elsevier.
- Thiruchittampalam, B. et R. Köble. 2004, «European emissions map», *Institute of Energy, Economics and the Rational Use of Energy (IER)*; University of Stuttgart.
- Tromp, T. K., R. L. Shia, M. Allen, J. M. Eiler et Y. L. Yung. 2003, *Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere*, vol. 300, American Association for the Advancement of Science.

- Turner, D. B. 1964, «A diffusion model for an urban area», *Journal of Applied Meteorology*, vol. 3, n° 1, p. 83–91.
- Vollmer, M. 2009, «H<sub>2</sub> emissions from residential heating systems», dans *Proceedings of last EUROHYDROS meeting*.
- Vollmer, M. K., N. Juergens, M. Steinbacher, S. Reimann, M. Weilenmann et B. Buchmann. 2007, «Road vehicle emissions of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) from a tunnel study», *Atmospheric Environment*, vol. 41, n° 37, p. 8355–8369.
- Ward, D. E., R. A. Susott, J. B. Kauffman, R. E. Babbitt, D. L. Cummings, B. Dias, B. N. Holben, Y. J. Kaufman, R. A. Rasmussen et A. W. Setzer. 1992, «Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in brazil : BASE-B experiment», *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, n° D13, p. 619.
- Warneck, P. 1988, «Chemistry of the natural atmosphere», *Orlando FL Academic Press Inc International Geophysics Series*, vol. 41.
- van der Werf, G. R., J. T. Randerson, L. Giglio, G. J. Collatz, P. S. Kasibhatla et A. F. Arellano. 2006, «Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004», *Atmospheric Chemistry & Physics*, vol. 6, p. 3423–3441.
- Whittlestone, S. et W. Zahorowski. 1998, «Baseline 222 rn detectors for shipboard use : Development and deployment in the first aerosol characterisation experiment (ACE 1)», *J. Geophys. Res.*, vol. 103, p. 16,743–16,751.
- WMO, G. A. W. 2007, «Expert group recommendations», *14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques*.
- Xiao, X., R. Prinn, P. Simmonds, L. Steele, P. Novelli, J. Huang, R. Langenfelds, S. O'Doherty, P. Krummel et P. Fraser. 2007, «Optimal estimation of the soil uptake rate of molecular hydrogen from the advanced global atmospheric gases experiment and other measurements», *Journal of Geophysical Research*, vol. 112, n° D7.
- Yonemura, S., S. Kawashima et H. Tsuruta. 1999, «Continuous measurements of CO and h<sub>2</sub> deposition velocities onto an andisol : uptake control by soil moisture», *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology B*, vol. 51, p. 688.
- Yonemura, S., S. Kawashima et H. Tsuruta. 2000a, «Carbon monoxide, hydrogen, and methane uptake by soils in a temperate arable field and a forest», *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, p. 14 347–14 362.
- Yonemura, S., M. Yokozawa, S. Kawashima et H. Tsuruta. 2000b, «Model analysis of the influence of gas diffusivity in soil on co and h<sub>2</sub> uptake», *Tellus B*, vol. 52, n° 3, p. 919–933.
- Yver, C., M. Schmidt, P. Bousquet, W. Zahorowski et M. Ramonet. 2009, «Estimation of the molecular hydrogen soil uptake and traffic emissions at a suburban site near paris through hydrogen, carbon monoxide, and radon-222 semicontinuous measurements», *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, vol. 114, n° D18, p. D18 304.

Zahorowski, W., S. D. Chambers et A. Henderson-Sellers. 2004, «Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies», *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 76, n° 1-2, p. 3–33.

# Annexes

## 1 Méthodes d'injection et de séparation de H<sub>2</sub> et CO

**TAB. A.1:** *Déroulement de l'analyse pour le GC de Gif-sur-Yvette*

Temps	Paramètre	Valeur	Commentaires
0.00	Aux 3	33.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : azote
0.00	Aux 4	23.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : mélange Ar/CH <sub>4</sub>
0.00	Aux 5	3.0 psi	Consigne de pression de l'échantillon
0.00	Valve 1	Off	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve 4	On	Catalyseur Off, la sortie de colonne va au FID
0.00	Valve 6	Off	Envoie de la sortie sur la pré-colonne du ECD
0.00	Valve PP1	Off	Envoie de la sortie sur la pré-colonne du PP1
1.30	Aux 4	35.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur :mélange Ar/CH <sub>4</sub>
1.30	Aux5	0.0 psi	Fin du rinçage des boucles d'injection
1.30	Valve 4	Off	Catalyseur On, réduction de CO <sub>2</sub> en CH <sub>4</sub>
2.20	Valve 1	On	Injection de l'échantillon
2.70	Valve 1	Off	Fin de l'injection
2.85	Valve PP1	On	Rinçage à contre-flux de la pré-colonne du PP1
3.57	Valve 6	On	Rinçage à contre-flux de la pré-colonne pour ECD
3.65	Aux 4	23.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur :mélange Ar/CH <sub>4</sub>
3.65	Valve 4	On	Catalyseur Off, analyse de CH <sub>4</sub>
4.70	Aux 3	0.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : azote

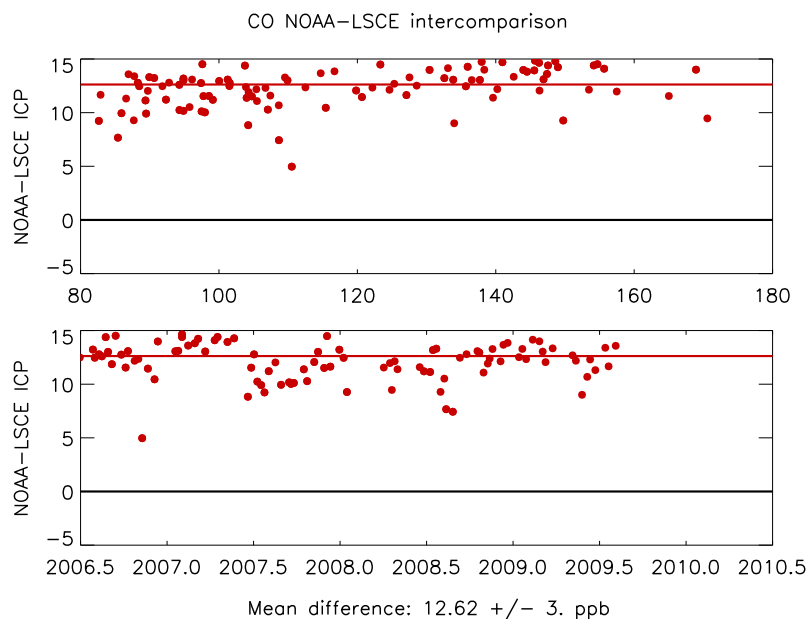


**TAB. A.2:** *Déroulement de l'analyse pour le GC de Trainou*

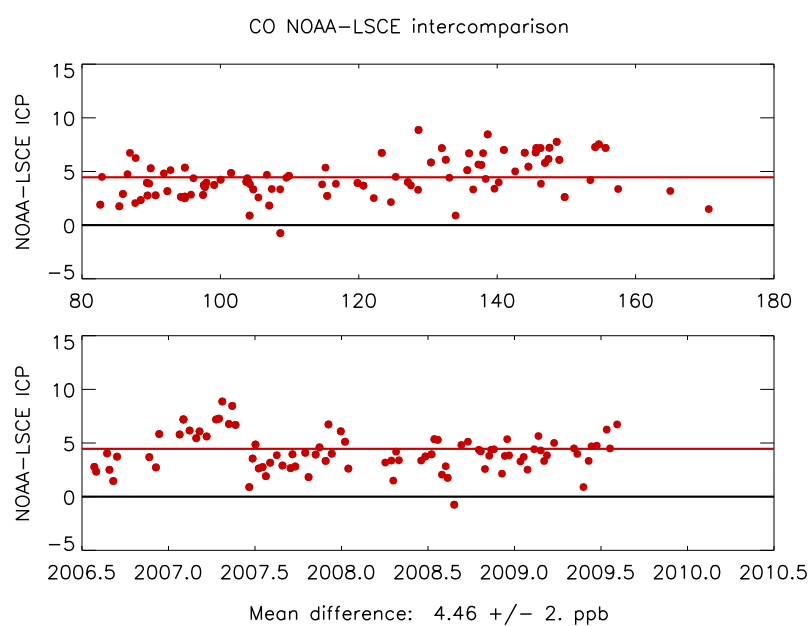
Temps	Paramètre	Valeur	Commentaires
0.00	Aux 3	35.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : azote
0.00	Aux 4	30.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : mélange Ar/CH <sub>4</sub>
0.00	Aux 5	4.0 psi	Consigne de pression de l'échantillon
0.00	Valve 1	On	Rinçage des boucles d'injection
0.00	Valve 4	On	Catalyseur On pour réduire CO <sub>2</sub>
0.00	Valve 3	On	Rinçage à contre-flux de la pré-colonne pour ECD CH <sub>4</sub>
0.00	Valve PP1	Off	Envoie de la sortie sur la pré-colonne du PP1
0.75	Aux5	0.0 psi	Fin du rinçage des boucles d'injection
0.75	Valve 3	Off	Envoie de la sortie sur la pré-colonne du ECD
1.25	Valve 1	Off	Injection de l'échantillon
2.90	Valve PP1	On	Rinçage à contre-flux de la pré-colonne du PP1
2.95	Valve 4	Off	Catalyseur Off, analyse de CH <sub>4</sub>
3.40	Valve 3	Off	Rinçage à contre-flux de la pré-colonne pour ECD CH <sub>4</sub>
3.40	Aux 4	21.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur :mélange Ar/CH <sub>4</sub>
3.90	Aux 3	0.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : azote
4.60	Valve 4	On	Catalyseur On
4.75	Aux 3	35.0 psi	Consigne de pression du gaz vecteur : azote
3.40	Valve 3	Off	Envoie de la sortie sur la pré-colonne du ECD

## 2 Comparaison des deux méthodes de calcul de CO

En utilisant la méthode de calcul avec deux standards, la différence entre la NOAA et le LSCE est de 12 ppb. Si on utilise les données brutes (hauteurs de pics) avec le WSS et la correction pour la non-linéarité (cf. Section 1.7), la différence n'est plus que de 4.50 ppb ce qui est tout de même plus de deux fois supérieure à la valeur recommandée par la World Meteorological Organisation (WMO) (2 ppb) [WMO, 2007]. Cette différence peut être due au fait que l'échelle utilisée n'a jamais été recalibrée. Quoi qu'il en soit, la méthode de calcul avec un seul standard donne sans conteste de meilleurs résultats.



**FIG. A.1:** Comparaison entre la NOAA et le LSCE pour les flacons -99 prélevés à Mace Head (Irlande) pour le CO. Le calcul est effectué avec le WHS et le WLS par la base de données. En haut, la différence est tracée en fonction de la concentration des flacons. En bas, en fonction de la date de prélèvement.



**FIG. A.2:** Comparaison entre la NOAA et le LSCE pour les flacons -99 prélevés à Mace Head (Irlande) pour le CO. Le calcul est fait avec le WSS et la correction pour la non-linéarité. En haut, la différence est tracée en fonction de la concentration des flacons. En bas, en fonction de la date de prélèvement.

### 3 Gaz de calibration

**TAB. A.3:** Concentrations des étalons pour CO et H<sub>2</sub>. Les bouteilles marquées par \* sont celles mesurées à Trainou pour H<sub>2</sub> et \*\* pour CO.

Nom	Fabricant	Type	CO [ppb]	Nom	Fabricant	Type	H <sub>2</sub> [ppb]
H01**	ESSEX	Acier électropoli	270.7	H01	ESSEX	Acier électropoli	809.7
H03	ESSEX	Acier électropoli	157.2	H03	ESSEX	Acier électropoli	559.3
CA07583**	LUXFER	Aluminium	41.3	H05	ESSEX	Acier électropoli	450.4
CA04673	LUXFER	Aluminium	305.7	SC-01*	ROTH	Acier	213.5
CA07429**	LUXFER	Aluminium	162.4	SC-02*	ROTH	Acier	417.7
CA07491**	LUXFER	Aluminium	523.0	SC-03*	ROTH	Acier	521.0
/				SC-04	ROTH	Acier	614.8
/				SC-05	ROTH	Acier	715.8
/				SC-06	ROTH	Acier	837.2
/				SC-07	ROTH	Acier	938.4
/				SC-08*	ROTH	Acier	996.4

**TAB. A.4:** Historique de l'utilisation des différents WSS et TGT. (CO) indique que la bouteille est utilisée pour l'étalonnage du CO.

Date	Site	WSS	TGT
14/06/06-03/08/07	Gif-sur-Yvette	CA04638	CA04636 (CO)
03/08/07-09/11/07	Gif-sur-Yvette	CA04636(CO)	CA04638
09/11/07-09/04/08	Gif-sur-Yvette	CA04636	D404698 (CO)
09/04/08-	Gif-sur-Yvette	D404698 (CO)	D420462
25/09/08-	Trainou	D498453	D420471 (CO)

**TAB. A.5:** *Concentration en  $H_2$  et CO pour les cylindres utilisés pour calculer les concentrations.*

Espèce	WSS	Concentration (ppb)
H2	CA04638	609.5
CO	CA04638	201.2
H <sub>2</sub>	CA04636	623.9
H <sub>2</sub>	D404698	684.66
CO	D404698	194.6
H <sub>2</sub>	D498453	462.01
CO	D420471	206.31

## 4 Tests de stabilité des différents types de flacons

**TAB. A.6:** *Type de flacons*

Type	Volume	Joint	Nombre de mesures	Durée maximale de stockage pour le test (mois)	Dérive H <sub>2</sub> (ppb mois <sup>-1</sup> )	Dérive CO (ppb mois <sup>-1</sup> )
-25	1L	torique PTFE	24	15	-0.16	2.38
-00	2L	anneau PVC sortie 'Y'	8	12	-2.78	0.52
-02	2L	anneau PVC	12	19	-0.26	0.16
-22	2L	torique PTFE	12	19	-1.00	0.65
-5L	5L	torique PTFE	28	16	-0.16	0.26

## 5 Modification du code numérique du système LMDz-PYVAR-SACS

Le code du système LMDz-PYVAR-SACS est normalement réparti dans deux répertoires : PYTHON/PYVAR/ et LMDZ4. Dans le premier, se trouve la partie qui a trait à la minimisation, à la lecture des mesures, aux paramètres des simulations,... Dans le second, c'est le code avec la chimie et le transport.

### 5.1 Implémentation de l'inversion séparée du dépôt de H<sub>2</sub>

#### Répertoire PYTHON/PYVAR

Seul le fichier TOOLS/initgch.py est modifié. La variable sink\_H2 est introduite. L'erreur "errskh2" lui est associée. L'implémentation est copiée sur OH, le dépôt est entré non comme un flux mais comme un facteur d'échelle égal au départ à 1 qui sera multiplié par la carte de dépôt a priori. C'est ce coefficient qui est optimisé.

```
label.append('sink_H2-'+str(date))
zbg.append( Numeric.ones(nlat*nlon,Numeric.Float))
zstd.append( Numeric.ones(nlat*nlon,Numeric.Float)*errskh2)
if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
nbcont+=1
```

#### Répertoire LMDZ4

Dans libfpar/dyn3d/dispersion.F, sink\_H2, sink\_H2\_tl et sink\_H2\_ad sont ajoutés toujours sur le modèle de OH. On ajoute à iqmax, en plus de HCHO et OH (+2), sink\_H2 (+3) dans l'écriture des fichiers :

```
open(itrajf,file='trajf.bin',form='unformatted', access='direct',action='read',
recl=8*iip1*jjp1*(iqmax+3))
```

Dans libfpar/dyn3d/tpsloop.F, comme dans dispersion, sink\_H2, \_tl et \_ad sont ajoutés aux variables. Comme pour OH, on a également 'intsink' et 'physink'. On introduit deph2 comme le produit du facteur d'échelle (sink\_H2) par la carte de dépôt a priori. Dans l'appel de phytrac, on remplace donc depvel par deph2, et on ajoute dans le tangent deph2\_tl et dans l'adjoint deph2\_ad.

Dans libfpar/phyimd/phytrac.F, on ajoute également dans la liste des variables deph2, deph2\_tl, deph2\_ad. Dans le sens direct (phytrac), on remplace simplement depvel par deph2 dans l'équation.

```
do i=1,klon
source(i)=source(i)-deph2(i)*tr_seri(i,1,it)*1.e-2 * pmid(i,1) / temp(i,1) / boltzman *
(dry_mass*1.66e-27)
```

Dans le tangent linéaire (phytrac\_tl), on dérive un produit, on a donc un terme supplémentaire.

```
source_tl(i)=source_tl(i)-deph2(i)*tr_seri_tl(i,1,it)*1.e-2 * pmid(i,1) / temp(i,1) /
boltzman * (dry_mass*1.66e-27)-deph2_tl(i)*tr_seri(i,1,it)*1.e-2 * pmid(i,1) / temp(i,1)
/ boltzman * (dry_mass*1.66e-27)
```

Dans l'adjoint (phytrac\_ad), on a à présent un terme deph2\_ad :

```
deph2_ad(i) = deph2_ad(i) - tr_seri2(i,1,it)*source_ad(i)*1.e-2 * pmid(i,1) / temp(i,1) /
boltzman * (dry_mass*1.66e-27)
```

## 5.2 Implémentation de l'inversion séparée des sources de H<sub>2</sub>

### Répertoire PYTHON/PYVAR

Là aussi, seul le fichier TOOLS/initgch.py est modifié. flx\_h2 est remplacé par 'flx\_h2bb', 'flx\_h2ff', 'flx\_h2ot', 'flx\_h2pr' dans cvar. Le nombre de traceur (nbtr) est porté à 8. Les concentrations et flux initiaux sont calqués sur le modèle de H<sub>2</sub> net.

Pour les concentrations :

```

        label.append('scale_init_H2_bb')
        zbg.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float) )
        zstd.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float)*0.1)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbinit += 1
        label.append('scale_init_H2_ff')
        zbg.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float))
        zstd.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float)*0.1)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbinit += 1
        label.append('scale_init_H2_ot')
        zbg.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float))
        zstd.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float)*0.1)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbinit += 1
        label.append('scale_init_H2_pr')
        zbg.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float))
        zstd.append( Numeric.ones(nlon*nlat,Numeric.Float)*0.1)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbinit += 1

```

et pour les flux :

```

        label.append('flux_H2_bb-'+str(date))
        zbg.append( fx[3])
        zstd.append(fx[3]*errbb)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbcont+=1
        label.append('flux_H2_ff-'+str(date))
        zbg.append( fx[4])
        zstd.append( fx[4]*errff)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbcont+=1
        label.append('flux_H2_ot-'+str(date))
        zbg.append( fx[5])
        zstd.append( fx[5]*errot)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbcont+=1
        label.append('flux_H2_pr-'+str(date))
        zbg.append( fx[6])
        zstd.append( fx[6]*errot)
        if fg_type : zfg.append(prev_anal.variables['ANv'+label[len(label)-1]].getValue())
            nbcont+=1

```



## Répertoire LMDZ4

Dans le fichier libfpar/dyn3d/tpsloop.F, les écritures dans les \*diag sont modifiées pour écrire les sources séparées et plus les autres espèces.

```

write(idiagd,*)itau,((sommep(nl,iq),nl=1,ngridmx),iq=5,iqmax)
write(idiagl,*)itau,(((sommeloss(nl,iq,nr),nl=1,ngridmx), nr=1,nbloss(iq)),iq=5,iqmax)
write(idiagp,*)itau,(((sommeprod(nl,iq,nr),nl=1,ngridmx), nr=1,nbprod(iq)),iq=5,iqmax)
write(idiage,*)itau,((sommesc(nl,iq),nl=1,ngridmx),iq=5,iqmax)
write(idiagb,*)itau,(sommec(nl,iq)/dtps,iq=5,iqmax)

```

Au moment de la comparaison entre les mesures et les valeurs simulées, il faut additionner les contributions provenant des 4 sources :

```

IF (iq == 5 ) THEN
  l = nint( (tabobs(i,5) - iq)*100 )
  mr_tl = q_tl(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,5) + q_tl(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,6) +
    q_tl(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,7) + q_tl(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,8)
  mr = q(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,5) + q(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,6) +
    q(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,7) + q(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,8)
ENDIF
IF (iq == 5 ) THEN
  l = nint( (tabobs(i,5) - iq)*100 )
  q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,5) = q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,5) + mr_ad
  q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,6) = q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,6) + mr_ad
  q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,7) = q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,7) + mr_ad
  q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,8) = q_ad(tabobs(i,3),tabobs(i,2),l,8) + mr_ad
ENDIF

```

Dans le fichier libfpar/phyimd/modsacs.F, on change également le nombre de traceurs (8), on les définit et on rajoute au vecteur 'adv\_mass' la masse molaire de chaque espèce (donc 4 fois 2.014800 pour les 4 sources).

```

integer,parameter :: id_H2_bb = 5
integer,parameter :: id_H2_ff = 6
integer,parameter :: id_H2_ot = 7
integer,parameter :: id_H2_pr = 8

```

Dans le fichier libfpar/phyimd/phytrac.F, pas de grandes modifications, seulement au lieu de 'if (it.eq.id\_H2) then', on boucle sur les 4 sources : 'if (it >= 5) THEN'.

Dans le fichier libfpar/phyimd/sacs.F, on définit nbprod et nbloss pour chaque source :

```

if ( id_H2_pr <= iqmax ) then
  nbprod(id_H2_pr)=2
  nbloss(id_H2_pr)=1
ENDIF

```

et on sépare le terme de production des 3 autres :

```

DO iq=5,7
  prod( :, :,iq) =0
  loss( :, :,iq) = rate( :, :,4) * oh( :, :) * vmr( :, :,iq)
  do nk=1,klev-1
    do nl=1,klon
      sump(nk,iq,1,nl)=0
      sump(nk,iq,2,nl)=0
      suml(nk,iq,1,nl)=loss(nl,nk,iq)
    enddo
  enddo
END DO
if (id_H2_pr <= iqmax) THEN
  prod( :, :,id_H2_pr) = jrate1( :, :) * vmr( :, :,id_CH2O) + rate( :, :,6) *
    vmr( :, :,id_CH4) * o1d( :, :)
  loss( :, :,id_H2_pr) = rate( :, :,4) * oh( :, :) * vmr( :, :,id_H2_pr)
  do nk=1,klev-1
    do nl=1,klon
      sump(nk,iq,1,nl)=jrate1(nl,nk)*vmr(nl,nk,id_CH2O)
      sump(nk,iq,2,nl)=rate(nl,nk,6)*vmr(nl,nk,id_CH4)*o1d(nl,nk)
      suml(nk,iq,1,nl)=loss(nl,nk,id_H2_pr)
    enddo
  enddo
ENDIF

```

### 5.3 Implémentation de HD

#### Répertoire PYTHON/PYVAR

Dans le fichier DEF/gch.py, on ajoute une ligne pour indiquer que l'on utilise les isotopes et donner le nom du fichier où les stations concernées sont listées.

```

config[29] : selectionner HD (1) ou non (0) + lecture rapide (1) ou non + liste stations OK
pr inv
1 0 /home/users/cyver/PYTHON/PYVAR/liste_stat_hd.txt

```

Dans initgch.py, on ajoute dans flagobs, flaglect et listeselec, la ligne

```
string.split(config[29])[2]
```

Le script obsgch.py est adapté à la lecture des valeurs isotopiques. L'indice 9 et le code 'hd' leur sont attribués. Les fichiers à lire sont les mêmes que ceux pour H<sub>2</sub> sauf que les colonnes pour HD (valeur, erreur et flag) sont lues à la place de celles de H<sub>2</sub>.

#### Répertoire LMDZ4

Seuls les scripts tpsloop.F, phytrac.F et sacs.F sont modifiés. Dans tpsloop.F, on définit coeff\_iso qui contient les signatures isotopiques des différents termes. Ce tableau passe ensuite dans phytrac, phytac\_tl et phytrac\_ad.

```

REAL coeff_iso(5 :11)
coeff_iso=[-90.0,-270.0, -700.0, 190.0, 0.58, 0.94,130.0]

```

On définit également

```

REAL, DIMENSION(iip1,jjp1,llm,iqmax) :: q_iso, q_iso_tl, q_iso_ad
REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION( :, :, :) :: qfi_iso, qfi_iso_tl, qfi_iso_ad

```

qfi\_iso sort dans phytrac et n'apparaît donc pas avant et qfi\_iso\_ad entre dans phytrac\_ad et n'en sort pas et donc n'apparaît pas après. Les équations sont copiées sur

celles de qfi et q. A l'endroit où les observations sont comparées aux valeurs simulées, le cas '9' est ajouté. q\_iso est un incrément et est donc ajouté à la valeur isotopique moyenne ( $q \cdot 130/530$ , avec q la concentration de H<sub>2</sub> au pas de temps calculé, 130 pour-mille la concentration isotopique moyenne dans l'atmosphère et 530ppb la concentration moyenne de H<sub>2</sub> dans la troposphère).

Dans phytrac.F et sacs.F, qfi\_iso est calculé pour chaque source en additionnant les contributions isotopiques des émissions ou de la production, de la réaction avec OH et du dépôt au sol. Les modifications par rapport au script avec les sources séparées sont clairement identifiées par des lignes de "ooooo". Au moment de rendre ce manuscrit, l'implémentation pour le terme de production pose encore problème ainsi que le mélange vertical pour les quatre termes.

## 5.4 Modification pour la lecture des données

La lecture des données se fait à travers TOOLS/obsgch.py. Dans le script de départ, la lecture des données de H<sub>2</sub> était déjà implémentée mais pas pour les fichiers du réseau EUROHYDROS qui n'ont pas le même format. Dans obsgch.py, c'est la routine readobs-torig qui est modifiée. L'extension .h2 est ajoutée à la liste, le réseau EUROHYDROS est attribué à cette extension. Pour chaque fichier, la période est stockée ainsi que l'indice qui précise s'il s'agit de mesures continues ou de flacons (sol ou vol). Ensuite, dans la lecture du fichier proprement dit, les numéros de colonne sont codés en dur. Le script est assez bien commenté.

# 6 Petit mode d'emploi pour lancer une inversion

## 6.1 Fichiers à modifier

Fichier DEF/files.def

```
config[33] : nom de l executable LMDz
/home/users/cyver/LMDZtest4/dispersion_par_sink.e
config[51] : repertoire mesures H2
/home/inversion/cyver/H2/
config[53] : repertoire erreurs mesures conventionnelles H2
/home/inversion/cyver/H2/
config[57] : nom fichier d emissions ds rep def en 7
sflx_96x72_CYh2_new2008.nc
```

Fichier DEF/gch.def

```
config[17] : sélectionner H2 (1) ou non (0) + lecture rapide (1) ou non + liste stations OK
pr inv
1 0 /home/users/cyver/PYTHON/PYVAR/liste_stat_h2.txt
config[27] : simulation de référence pour lecture rapide ou sélection des mesures surface et
satellite
/home/satellites5/cyver/av_sink/results/monitor_S4_fwd.txt
```

Fichier DEF/pyvar.def

```

config[1] : date initiale (yyyymm) commence au premier jour du mois
              YYYYMM
config[3] : date finale (yyyymm) finit au dernier jour du mois
              YYYYMM
config[5] : tache (1=inversion/2=test AD/3=suivi des obs/4=calcul erreur analyse)
              X
              config[7] : répertoire d'exécution
                  /home/inversion/cyver/test/av_sink/
config[15] : nombre maximum d'itérations autorisées, en général, 5 puis 10, 15...
              XX
              config[17] : carnet de bord
                  pyvar.log
config[19] : LMDz pré-calculé (1) ou non (0)
              X
              config[25] : corrélations de la matrice d'erreur de l'ébauche
non-nulles (1) ou nulles (0), en général 1, sauf pour test, permet de faire les calculs plus vite
              X
config[27] : perturber l'ébauche pré-définie (1) ou non (0), permet d'estimer la réduction
              d'erreurs
              X
config[29] : initialisation du générateur de nombres aleatoires pour chaque perturbation,
pour les statistiques, trois runs avec différents nombres aléatoires sont un minimum
              X

```

Fichier TOOLS/lmdz.py

```

ffile=incaid+'/'+file+'_'+incaid+'_prodhchoCY.an'+ str(date.year)+
      '.m'+ "%2.2i"%date.month+'.nc'
ffile='MM_OslomodifCY.Dep_H2_2008.nc'
ffile=incaid+'/NMHC_'+incaid+'modifCY78'+ '.lmdz.restart.an'+ str(date.year)+'m'+
      "%2.2i"%date.month+'j01.nc'

```

## 6.2 Commandes

Pour lancer un job sur des machines en parallèle : `qsub -q xxxxp -l nodes=1 :ppn=yy`  
 xxxx peut être short, medium, long ou xlong selon la durée prévue de la simulation. yy  
 vaut entre 1 (pas de parallèle) et 8. En général, 4 est un bon compromis.



---

## RÉSUMÉ

En m'appuyant sur des mesures atmosphériques et à l'aide de la modélisation, je propose une nouvelle estimation du bilan du dihydrogène troposphérique ( $H_2$ ). Pendant mon stage de master, j'ai installé un chromatographe en phase gazeuse pour analyser les concentrations de  $H_2$  et CO sur les échantillons du réseau RAMCES. L'analyse des mesures in-situ à Gif-sur-Yvette permet d'estimer le dépôt de  $H_2$  dans le sol de cette région ( $0.027 \text{ cm s}^{-1}$ ) et le ratio  $H_2/CO$  (0.5) provenant des émissions dues au transport automobile.

La haute tour de Trainou située près de la forêt d'Orléans (100 km au sud-ouest de Paris) a été instrumentée en octobre 2008 pour  $H_2$  et CO à trois hauteurs de prélèvement (50, 100 et 180 m), en mai 2009 pour  $^{222}\text{Rn}$  à 180 m et en avril 2010 pour  $^{222}\text{Rn}$  à 50 m. Avec trois hauteurs de prélèvement, les masses d'air locales à régionales sont échantillonnées. L'influence du trafic n'est pas visible mais pendant l'hiver on observe des événements pendant lesquels les concentrations de  $H_2$  et CO sont fortement corrélées. La vitesse moyenne de dépôt estimée avec la même méthode qu'à Gif-sur-Yvette atteint  $0.026 \text{ cm s}^{-1}$ .

Dans la partie modélisation, les mesures de la concentration de  $H_2$  au sein des réseaux RAMCES et EUROHYDROS ont été utilisées dans le système LMDz-SACS-PYVAR. Ce système permet d'optimiser l'estimation quantitative du bilan de  $H_2$  : le modèle de transport atmosphérique LMDz est couplé avec le système de chimie simplifiée SACS et intégré dans le système d'inversion PYVAR. Plusieurs scénarios, impliquant la séparation progressive des sources et puits de  $H_2$  ont été testés pour optimiser les flux de  $H_2$  à l'échelle globale et européenne. La meilleure estimation du dépôt global de  $H_2$  atteint  $59 \pm 5 \text{ Tg an}^{-1}$ .

**Mots clés :** Dihydrogène, monoxyde de carbone, radon, vitesse de dépôt, ratio  $H_2/CO$

---

## ABSTRACT

The scope of this PhD is to improve the knowledge of the tropospheric molecular hydrogen ( $H_2$ ) budget based on experimental and modeling approaches. During my master degree internship, a gas chromatograph measuring the mixing ratio of  $H_2$  and CO samples from the RAMCES network has been installed. The analyze of the in-situ measurements at Gif-sur-Yvette allows estimating the soil sink of this area ( $0.027 \text{ cm s}^{-1}$ ) and the  $H_2/CO$  ratio (0.5) from transport emissions.

The tall tower of Trainou located near the Orléans forest (100 km south west of Paris) was instrumented in October 2008 for  $H_2$  and CO at three different heights (50, 100 and 180 m), in May 2009 for  $^{222}\text{Rn}$  at 180 m and in April 2010 for  $^{222}\text{Rn}$  at 50 m. With three different heights, local to regional air masses can be sampled. The influence of the traffic at Trainou is not visible but during winter, we observe high correlated  $H_2$  and CO mixing ratios. The mean soil sink estimated with the same method as for Gif-sur-Yvette reaches  $0.026 \text{ cm s}^{-1}$ .

On the modelling side, the  $H_2$  mixing ratio measurements from RAMCES and EUROHYDROS were used in the system LMDz-PYVAR-SACS. This modelling framework allows optimizing the quantitative estimate of sources and sinks of  $H_2$  : the atmospheric transport model LMDz is coupled with the simplified chemistry scheme SACS, and integrated in the PYVAR inversion system. Several scenarios, implementing the progressive separation of the different sources and sinks, have been tested at a global and european scale. The best  $H_2$  soil sink estimate reaches  $59 \pm 5 \text{ Tg an}^{-1}$ .

**Keywords :** molecular hydrogen, carbon monoxide, radon, deposition velocity, ratio  $H_2/CO$

---

ISBN : □□□□□□□□□□□□□□